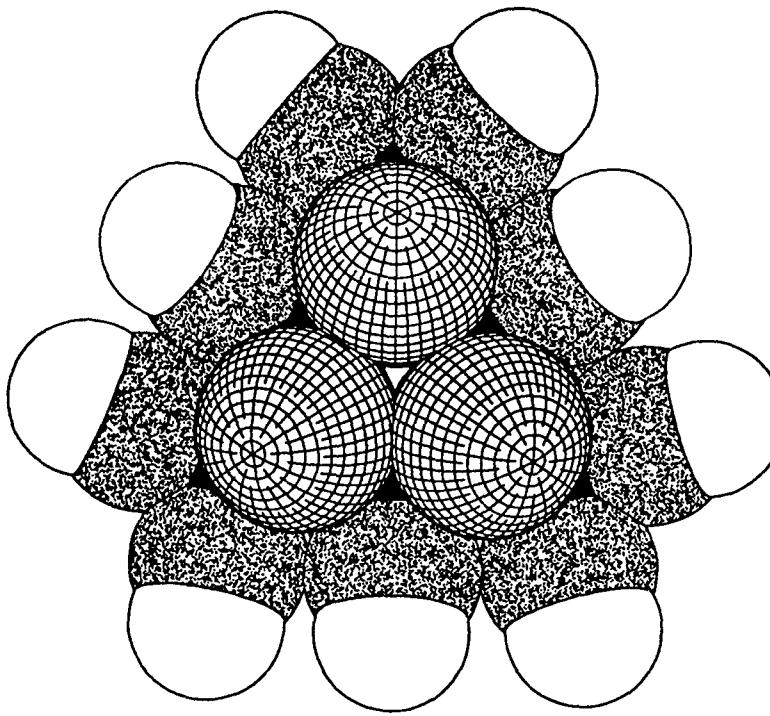
1128

Beiträge zur Koordinationschemie von Thioharnstoffen: Reaktionen mit Carbonylkomplexen des Rutheniums sowie des Chroms und Wolframs



Ulf Bodensieck

UNIVERSITE DE NEUCHATEL FACULTE DES SCIENCES

Beiträge zur Koordinationschemie von Thioharnstoffen: Reaktionen mit Carbonylkomplexen des Rutheniums sowie des Chroms und Wolframs

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Ulf Bodensieck

(Dipl.-Chem.)

Chimiste diplomé de

L' Ecole polytechnique d'Aix-la-Chapelle

(RWTH Aachen, Deutschland)

pour l'obtention du grade

de Docteur ès Sciences

Institut de Chimie

de l'Université de

Neuchâtel

Mars 1992

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Beiträge zur Koordinationschemie von Thioharnstoffen: Reaktionen mit Carbonyl-komplexen des Rutheniums sowie des Chroms und Wolframs

de Monsieur Ulf Bodensieck

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

MM. et Mme les professeurs G. Süss-Fink,
H. Stoeckli-Evans, R. Deschenaux et
H. Vahrenkamp (Freiburg i.Br.)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 6 avril 1992

Le doyen:

A. Robert

Die Experimentaluntersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Georg Süss-Fink in der Zeit von Januar 1989 bis Juli 1991 am Chemie-Institut der Universität Neuchâtel durchgeführt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Georg Süss-Fink,

danke ich herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft und für seine freundschaftliche persönliche Betreuung.

Frau Prof. Dr. Helen Stoeckli-Evans, Universität Neuchâtel, möchte ich für die Durchführung der zahlreichen Röntgenstrukturanalysen und ihre Anleitung bei der Strukturbestimmung ebenso herzlich danken wie für ihre Mitarbeit in der Prüfungskommission.

Herrn Prof. Dr. Robert Deschenaux, Universität Neuchâtel, und Herrn Prof. Dr. Heinrich Vahrenkamp, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, danke ich für ihre Mitarbeit in der Prüfungskommission.

Mein Dank gilt ferner:

- Herrn Prof. Dr. Richard D. Adams (Columbia, SC / USA), Herrn Dr. Guy Lavigne (Toulouse) und Herrn Dr. Hubert Le Bozec (Rennes) für wertvolle Ratschläge und Diskussionen,
- Herrn Dr. Saturnin Claude und Herrn Dr. Frank Neumann für das Messen der NMR-Proben,
- Herrn Gerd Rheinwald für die Darstellung von Molekülstrukturen,
- Herrn Yves Carraux und Herrn Julio Santiago für ihre begeisterte und fruchtbare Zusammenarbeit,
- Frau Vanessa Droz, Frau Myriam Küffner und besonders Herrn Djallal Sheikhzahdeh für ihre Hilfe bei den praktischen Arbeiten.

Zu Dank verpflichtet bin ich darüber hinaus allen Kollegen und Angehörigen des Chemie-Instituts der Universität Neuchâtel, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dem Staat und Kanton Neuchâtel danke ich für die Überlassung einer Assistentenstelle und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Mitfinanzierung dieser Arbeit.

Verwendete Abkürzungen

a, b, c	Kantenlängen der Elementarzelle [Å]
α, β, γ	Winkel in der Elementarzelle [°]
Abb.	Abbildung
^{t}Bu	tert.-Butyl
δ	chemische Verschiebung [ppm]
Et	Ethyl
h	Stunde
IR	Infrarotspektroskopie
M_r	Molekulargewicht
μ	linearer Absorptionskoeffizient [mm]
Me	Methyl
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ν	Wellenzahl [cm^{-1}]
Ph	Phenyl
^{i}Pr	iso-Propyl
$[PPN]^+$	Bis(triphenylphoshoranyliden)ammonium-Kation
R	Alkyl- oder Aryl
ρ	Dichte [g cm^{-3}]
Tab.	Tabelle
Θ	Beugungswinkel [°]
Θ_{max}	maximaler Beugungswinkel [°]
THF	Tetrahydrofuran
V	Volumen der Elementarzelle [$Å^3$]
Z	Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1

Allgemeiner Teil 4

1	**Der Ligand Thioharnstoff**	**4**
1.1	Eigenschaften und Struktur	4
1.2	Substituierte Thioharnstoffe	6
1.3	Über das Koordinationsverhalten von Thioharnstoff und seinen Derivaten	8
2	**Ein- und zweikernige Carbonylverbindungen der Übergangsmetalle mit Thioharnstoffliganden**	**13**
2.1	Übersicht über bisherige Arbeiten	13
2.2	Umsetzungen von Chrom- und Wolframhexacarbonyl mit Thioharnstoffen: eine Neuuntersuchung	18
2.2.1	Darstellung und Charakterisierung von $Cr(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$ (**1**: $R^1 = R^2 = H$, **2**: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, **3**: $R^1 = H$, $R^2 = {}^tBu$, **4**: $R^1 = R^2 = Me$) und von $W(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$ (**5**: $R^1 = R^2 = H$, **6**: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, **7**: $R^1 = H$, $R^2 = {}^tBu$ **8**: $R^1 = R^2 = Me$)	19
2.2.2	Isolierung und Charakterisierung von $W(CO)_4[SC(NHR)]_2$ (**9**: R = Ph, **10**: R = ^tBu)	22
2.2.3	Darstellung, Charakterisierung und Molekülstruktur von *fac*-$Cr[SC(NPh)(NHPh)]_3$ (**11**)	23

2.2.4 Versuche zur Entschwefelung von **1** - **8**. Darstellung und Charakterisierung von *tr*-$Cr(CO)_4(PPh_3)(L)$ [**12**: $L = SC(NMe_2)_2$, **13**: $L = PPh_3$] 29

3 Reaktion von Thioharnstoff und seinen N-Allyl-, N,N'-Dimethyl- sowie N,N'-Diphenylderivaten mit $Ru_3(CO)_{12}$: N-H-Aktivierung von Thioharnstoffen **31**

3.1 Isolierung und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCSNHR^2)$ (**14**: $R^1 = R^2 = H$, **15**: $R^1 = H$, $R^2 = CH_2CH{=}CH_2$, **16**: $R^1 = R^2 = Me$, **17**: $R^1 = R^2 = Ph$) 32

3.2 Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}PhNCSNHPh)$ (**17**) 35

3.3 Zur Frage des Reaktionsverlaufs 38

4 Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Harnstoff sowie mit dessen Derivaten: N-H-Aktivierung von Harnstoffen **41**

4.1 Isolierung und Charakterisierung der Cluster $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCONHR^2)$ (**18**: $R^1 = R^2 = H$, **19**: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, **20**: $R^1 = R^2 = Me$) 41

4.2 Isomerisierung der allylischen Doppelbindung von N-Allylharnstoff bei der Reaktion mit $Ru_3(CO)_{12}$: Isolierung und Charakterisierung der cis- und trans-Isomere von $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}HNCONHCH{=}CHCH_3)$ (**21**) 44

4.3 Molekülstruktur von *cis*-$(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}HNCONHCH{=}CHCH_3)$ (*cis*-**21**) 49

4.4 Hydrolyse von N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff bei der Reaktion mit $Ru_3(CO)_{12}$ 55

5 Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit N,N'-Diethylthioharnstoff und N,N'-Diisopropylthioharnstoff: C-S-Aktivierung von Thioharnstoffen **57**

5.1 Isolierung und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ (**22**), $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[CNHR)_2]_2$ (**23**: R = Et, **25**: R = ^{i}Pr), $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[CNHR)_2]$ (**24**: R = Et, **26**: R = ^{i}Pr) und $Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCNHEt})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ (**27**) 57

5.2 Molekülstrukturen von $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[CNH^iPr)_2]_2$ (**25**) und $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[CNH^iPr)_2]$ (**26**) 62

5.3 Molekülstruktur von $Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCNHEt})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ (**27**) 72

6 Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit N,N'-Di(tert.-butyl)thioharnstoff: C-S- und C-H-Aktivierung des Thioharnstoffs **79**

6.1 Isolierung und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ (**28**) und $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ (**29**) 79

6.2 Molekülstrukturen von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ (**28**) und $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ (**29**) 83

7 Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff: C-S-, C-H- und C-N-Aktivierung des Thioharnstoffs **97**

7.1 Reaktion durch photochemische Aktivierung 100

7.1.1 Darstellung und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (**30**) 100

7.1.2 Molekülstruktur von
$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu}(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ **(30)** 102

7.2 Umsetzung in siedendem THF 107

7.2.1 Isolierung und Charakterisierung von
$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ **(31)**,
$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ **(32)**,
$Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_7(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]_2$ **(33)** und
$Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_8(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]$ **(34)** 107

7.2.2 Molekülstrukturen von $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_7(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]_2$ **(33)**
und $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_8(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]$ **(34)** 111

7.3 Autoklavenreaktion bei 140 °C 121

7.3.1 Darstellung und Charakterisierung von
$Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})[\mu_3\text{-S-Ru}(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$
(35), $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ **(36)** und
$Ru_4(\mu_2\text{-CO})_3(CO)_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-}Me_2NCNMeCH_2CNMe_2)$ **(37)** 121

7.3.2 Molekülstrukturen von
$Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})[\mu_3\text{-SRu}(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$
(35) und $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ **(36)** 126

7.3.3 Molekülstruktur von
$Ru_4(\mu_2\text{-CO})_3(CO)_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-}Me_2NCNMeCH_2CNMe_2)$ **(37)** 137

8 Anionische schwefelhaltige Rutheniumcluster 144

8.1 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetromethylthioharnstoff unter
Wasserstoffdruck 149

8.1.1 Synthese und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ **(38)**
und $[(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})]^-$ **(39)** 149

8.1.2 Molekülstrukturen von $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ (**38**) und $(\mu_2\text{-H})_2Ru_4(CO)_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})_2$ (**40**) 151

8.2 Umsetzungen von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff unter Methandruck 156

8.2.1 Darstellung von $[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})]^{2-}$ (**42**), $[(\mu_2\text{-H})Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})]^-$ (**43**) und $(\mu_2\text{-H})_2Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})$ (**44**) 156

8.2.2 Molekülstruktur von $[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})]^{2-}$ (Anion **42**) 162

8.2.3 Darstellung von $[(\mu_3\text{-H})Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-S})_3]^-$ (**45**) 169

8.2.4 Molekülstruktur von $[HC(NMe_2)_2][(\mu_3\text{-H})Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-S})_3]$ (Anion **45**) 172

Experimenteller Teil **180**

1 Allgemeines **180**

1.1 Arbeitstechnik 180

1.2 Lösemittel und Laborgase 182

1.3 Ausgangsmaterialien 182

1.4 Physikalisch-chemische Messungen 183

1.4.1 Infrarotspektroskopie 183

1.4.2. Kernresonanzspektroskopie 184

1.4.3 Röntgenstrukturanalyse 184

1.4.4 Elementaranalyse 185

2	**Arbeitsvorschriften zu den Synthesen und Umsetzungen**	**185**
2.1.	Darstellung der Chrom- und Wolframverbindungen	185
2.1.1	Synthese von $Cr(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$, $W(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$ (**1** - **8**) und $W(CO)_4[SC(NHR)]_2$ (**9**, **10**)	185
2.1.2	Darstellung von *fac*-$Cr[SC(NPh)(NHPh)]_3$ (**11**)	187
2.1.3	Darstellung von *tr*-$Cr(CO)_4(PPh_3)(L)$ [**12**: $L = SC(NMe_2)_2$, **13**: $L = PPh_3$] durch Umsetzung von **5** mit PPh_3	188
2.2	Synthese der Cluster $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCSNHR^2)$ (**14** - **17**) (**14**: $R^1 = R^2 = H$, **15**: $R^1 = H$, $R^2 = CH_2CH{=}CH_2$, **16**: $R^1 = R^2 = Me$, **18**: $R^1 = R^2 = Ph$)	188
2.3	Synthese der Cluster $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCONHR^2)$ (**18** - **21**) (**18**: $R^1 = R^2 = H$, **19**: $R^1 = R^2 = Ph$, **20**: $R^1 = R^2 = Me$, **21**: $R^1 = H$, $R^2 = CH{=}CHCH_3$)	190
2.4	Synthese der Cluster $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCSNHEt)$ (**22**), $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[CNHR)_2]_2$ (**23**: $R = Et$, **25**: $R = {}^iPr$), $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[CNHR)_2]$ (**24**: $R = Et$, **26**: $R = {}^iPr$) und $Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCNHEt)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCSNHEt)$ (**27**)	191
2.4.1	Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NHEt)_2$	191
2.4.2	Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NH^iPr)_2$	192
2.4.3	Umwandlung von **25** in **26**	193
2.5	Synthese der Cluster $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-}S)(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ (**28**) und $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ (**29**)	193
2.5.1	Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NH^tBu)_2$ unter Lichtausschluß	193
2.5.2	Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NH^tBu)_2$ unter UV-Bestrahlung	194

2.6 Synthese von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (**30**) 194

2.7 Synthese der Cluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ (**31**), $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ (**32**), $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_7(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]_2$ (**33**) und $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_8(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]$ (**34**) 195

2.8 Synthese der Cluster $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (**35**), $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ (**36**) und $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_3(CO)_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCNMeCH}_2\text{CNMe}_2)$ (**37**) 197

2.8.1 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NMe_2)_2$ bei 140 °C 197

2.8.2 Thermolyse von **30** 198

2.8.3 Thermolyse von **35** 198

2.9 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NMe_2)_2$ unter Wasserstoffdruck 199

2.10 Umsetzungen von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff unter Methandruck 200

2.10.1 Synthese von $[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})]^{2-}$ (**42**) und $[(\mu_2\text{-H})Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})]^-$ (**43**) 200

2.10.2 Synthese von $(\mu_2\text{-H})_2Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})$ (**44**) 201

2.10.3 Darstellung von $[(\mu_3\text{-H})Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-S})_3]^-$ (**45**) 201

Zusammenfassung **203**

Summary **219**

Résumé **235**

Literatur **252**

Anhang

1	**Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen: Kristalldaten und Bestimmung der Molekülstrukturen**	**264**
2	**Atomkoordinaten und B_{iso}-Werte**	**272**
2.1	*fac*-Cr[SC(NPh)NHPh)]$_3$ **(11)**	272
2.2	$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhNCSNHPh})$ **(17)**	273
2.3	*cis*-$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHMe})$ (*cis*-**21**)	274
2.4	$Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[CNH^iPr)_2]_2$ **(25)**	275
2.5	$Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[CNH^iPr)_2]$ **(26)**	276
2.6	$Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCNHEt})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ **(27)**	277
2.7	$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2CMe_2NHCNH^tBu)$ **(28)**	278
2.8	$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-CH}_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ **(29)**	279
2.9	$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-CH}_2NMeCNMe_2)]$ **(30)**	280
2.10	$Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_7(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]_2$ **(33)**	281
2.11	$Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_8(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]$ **(34)**	282
2.12	$Ru_4(CO)_{10}(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-CNMe}_2)[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-CH}_2NMeCNMe_2)]$ **(35)**	283
2.13	$Ru_5(CO)_{11}(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2$ **(36)**	284
2.14	$Ru_4(\mu_2\text{-CO})_3(CO)_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2NCNMeCH_2CNMe_2)$ **(37)**	285
2.15	$(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ **(38)** und $(\mu_2\text{-H})_2Ru_4(CO)_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})_2$ **(40)**	286
2.16	$[N(PPh_3)_2]_2[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})]$ **(42)**	287
2.17	$[HC(NMe_2)_2][(\mu_3\text{-H})Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-S})_3]$ **(45)**	289
3	**Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von $(\mu_2\text{-H})_2Ru_2(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ (38)**	**290**

Einleitung

Thioharnstoff, $SC(NH_2)_2$, und dessen Derivate werden seit ihrer Entdeckung[1] zur Herstellung von Komplexverbindungen mit Metallkationen[2] verwendet. Neben ihren guten Donoreigenschaften ließen sie ihre leichte Zugänglichkeit und die im Vergleich zu anderen Schwefelverbindungen geringe Geruchsbelästigung zu gut untersuchten Liganden der klassischen Komplexchemie werden. In den klassischen oder Werner'schen Komplexen sind die Thioharnstoffe zumeist über das Schwefelatom an das Metall gebunden. Die mögliche Wechselwirkung zwischen Thioharnstoff und Metall beschränkt sich aber nicht auf die Koordination des Schwefelatoms allein: Auch die Stickstoffatome vermögen σ-Donor-Bindungen zu metallischen Zentren ausbilden, und die durch Deprotonierung entstehenden Thioureatoanionen können als zweizähnige Liganden mit einem Stickstoff- und einem Schwefelatom Metallkationen komplexieren[3]. Abgesehen davon lassen sich weitere funktionelle Gruppen leicht durch die Substituenten R^1 und R^2 einführen.

Die korrosionsschützenden Eigenschaften von Thioharnstoffen[4-6] werden auf deren Adsorption an die Metalloberfläche zurückgeführt[4]. Worin besteht eigentlich die Wechselwirkung der Thioharnstoffe mit mehreren Metallatomen einer Oberfläche? Die Untersuchung der Reaktionen von Thioharnstoffen mit Metallcarbonylen könnte zum Verständnis dieser Wechselwirkung beitragen.

Die Komplexe der Übergongsmetalle mit Kohlenmonoxid gehören zu den am längsten bekannten metallorganischen Verbindungen. Die technische Nutzbarkeit von $Ni(CO)_4$ zur Nickel-Raffination wurde schon kurz nach dessen Entdeckung durch *L. Mond* und *C. Langer* im Jahre 1888[7] erkannt. Die

systematische Erforschung dieser Verbindungsklasse und ihr Wandel von Kuriositäten zu einer wohlerforschten Klasse metallorganischer Verbindungen beinhaltet das Lebenswerk von *W. Hieber*[8]. Obwohl schon frühzeitig mehrkernige Metallcarbonyle wie $Fe_2(CO)_9$[9] und $Ru_3(CO)_{12}$[10] bekannt waren, erarbeitete *Hieber* die Grundlagen von Struktur, Bindung und Reaktivität zumeist anhand einkerniger Verbindungen wie $Fe(CO)_5$[11] und $Ni(CO)_4$. Erst nach der Zugänglichkeit geeigneter analytischer Methoden wie der Einkristall-Strukturanalyse und der Multikern-NMR-Spektroskopie erfuhr auch die Chemie der mehrkernigen Metallcarbonyle einen Aufschwung.

Mehrkernige Metallcarbonyle enthalten Bindungen zwischen den Metallatomen und gehören zu der nach einem Vorschlag von *F. A. Cotton*[12] als „Cluster" bezeichneten Komplexklasse. Solche Verbindungen mit einem Metallgerüst von zumeist drei bis sechs Metallatomen weisen Ähnlichkeiten einerseits zu Metallflächen mit chemisorbierten Molekülen, andererseits zu einkernigen Metallkomplexen auf: Sie gehen bevorzugt Reaktionen ein, an denen mehrere Metallzentren beteiligt sind, lassen sich aber zugleich in homogener Lösung untersuchen. Der Ausdruck „cluster-surface-analogy"[13] wurde durch die chemische Verwandschaft von Clustern mit Metalloberflächen geprägt, die durch eine Reihe von eindrucksvollen Beispielen[14-16] belegt wurde. In den vergangenen Jahren wurde die Koordinationschemie von Metallcarbonylclustern im wesentlichen mit Molekülen untersucht, die nur ein Ligatoratom aufweisen. Dabei haben Metallcluster die besondere Eigenschaft, Ligandmoleküle nicht nur über mehrere Ligatoratome an ein Metallzentrum, sondern auch an mehrere Metallzentren zu koordinieren.

Reaktionen von Thioharnstoffen mit Metallcarbonylclustern sind bisher nicht systematisch untersucht worden. Dabei ist gerade bei der Reaktion mit

$Fe_2(CO)_9$ nicht nur die Fragmentierung des Clusters, sondern auch erstmals die Desulphurierung von Thioharnstoff beobachtet worden; der Diaminocarbenligand in $Fe(CO)_4[C(NH_2)_2]$ ist durch Entschwefelung aus Thioharnstoff hervorgegangen[17]. Interessant erscheinen die Reaktionen von Thioharnstoffen mit $Ru_3(CO)_{12}$. Hier stehen drei Metallatome zur Koordination zur Verfügung; darüber hinaus sind die Bindungen zwischen den Metallatomen stabiler als bei Eisencarbonylclustern. Zur Untersuchung der Koordination und eventuell der Fragmentierung von Thioharnstoffen an einem Metallverband scheint $Ru_3(CO)_{12}$ daher besonders geeignet.

Während über Reaktionen von Thioharnstoffen mit dem mehrkernigen $Ru_3(CO)_{12}$ bisher nichts bekannt ist, ist die Umsetzung von Thioharnstoffen mit den einkernigen Metallcarbonylen $Cr(CO)_6$ und $W(CO)_6$ eingehend untersucht worden: Bei diesen Reaktionen wurden ausschließlich Komplexe des Typs $M(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$ (M = Cr, W) erhalten, in denen der Thioharnstoff als einzähniger Ligand über das Schwefelatom an das Metall gebunden ist[18-23]. Ein anderes Koordinationsmuster von Thioharnstoffen wurde bei diesen Metallcarbonylen noch nicht beobachtet.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Koordinationschemie der Thioharnstoffe leisten. Zum einen sollen die Reaktionen von Thioharnstoffen mit Chromhexacarbonyl und Wolframhexacarbonyl mit dem Ziel neu untersucht werden, die S-gebundenen Thioharnstoffliganden in eine andersartige Koordination zu zwingen. Zum anderen soll durch die Reaktion von Thioharnstoffen mit Tritutheniumdodecacarbonyl Einblick in das Koordinationsvermögen der Thioharnstoffe gegenüber Metallverbänden gewonnen werden.

Allgemeiner Teil

1 Der Ligand Thioharnstoff

Thioharnstoff ist ein farbloser, in rhombischen Prismen kristallisierender Feststoff [24]. Der Schmelzpunkt von 184.5 °C kann nur durch schnelles Erhitzen bestimmt werden, da die Verbindung beim langsamen Erwärmen schon ab 122 °C in Ammoniumthiocyanat zu zerfallen beginnt. In Umkehrung dieser Reaktion lässt sich Thioharnstoff - analog der Wöhlerschen Harnstoffsynthese - aus einer Schmelze von $(NH_4)SCN$ darstellen. Technisch wird Thioharnstoff jedoch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von Calciumcyanamid gewonnen.

1.1 Eigenschaften und Struktur

Im Festkörper nimmt Thioharnstoff eine planare Struktur mit C_{2v}-

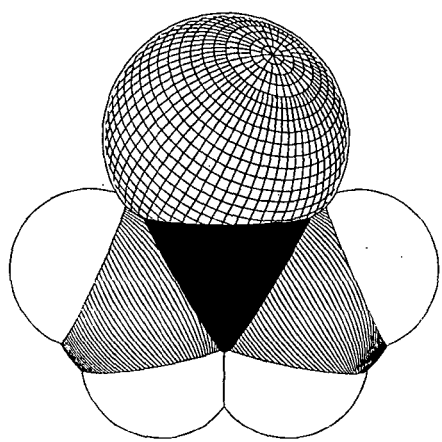
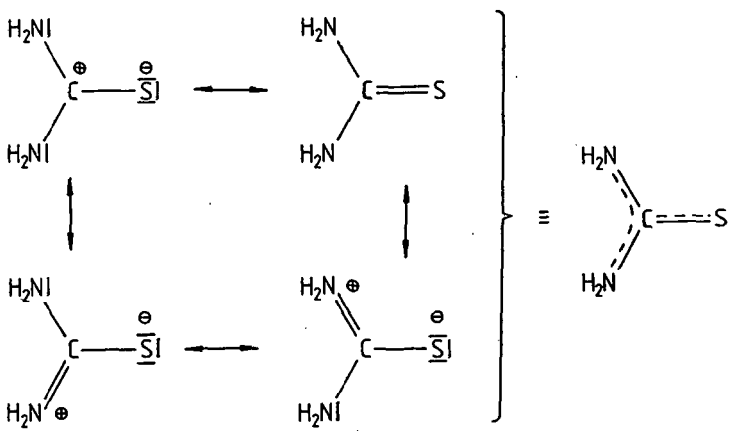
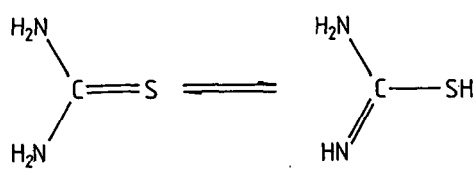


Abb. 1: SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur von Thioharnstoff [25]

Symmetrie an (Abb. 1); alle Atome befinden sich in einer Ebene[25]. Sowohl der C-S- [1.720(9) Å] als auch die C-N-Abstände [1.34(6) Å] sind gegenüber den typischen Einfachbindungsabständen[26] um 0.07 Å bzw. 0.14 Å deutlich verkürzt; die Winkel S-C-N [120.5(5) °] als auch der Winkel N-C-N [119.0(5) °] belegen die sp^2-Hybridisierung des Kohlenstoffatoms. Die übliche Darstellung der Valenzstrichformel von Thioharnstoff mit einer C-S-Doppelbindung ist daher nur eine von vier mesomeren Grenzstrukturen; zur Beschreibung der Bindungen müssen auch die beiden formalgeladenen Formen mit C-N-Doppelbindungen beachtet werden:



Außerdem beobachtet man bei Thioharnstoff die Thion-Thiol-Tautomerie[27]:



Das hohe Dipolmoment von 4.89 D wird durch den Anteil der zwitterionischen Grenzstrukturen veranschaulicht[28]. Bedingt durch seine Polarität ist Thioharnstoff lediglich in ebenfalls polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol oder Aceton löslich. Das in deuteriertem Aceton aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt für die vier Protonen ein breites Resonanzsignal bei 6.9 ppm.

Das Infrarotspektrum von Thioharnstoff wurde intensiv diskutiert[29,30]. Da die Kraftkonstanten vor allem der ν_{CS}- und der ν_{CN}-Schwingungen ähnlich groß sind, treten im IR-Spektrum vor allem Kombinationsschwingungen auf. Die Zuordnung der Absorptionsbanden gelang nur durch umfangreiche Deuterierungs-, S-Protonierungs- und S-Methylierungsreaktionen. Danach werden die meisten Absorptionen auf Kombinationsschwingungen mit verschiedenen Anteilen von υ_{CN^-}, υ_{NCN^-}, δ_{NH_2}- und υ_{CS}-Schwingungen zurückgeführt. Nur die Absoprtionsbande bei 630 cm^{-1} weist überwiegend u_{CS}-Charakter auf.

1.2 Substituierte Thioharnstoffe

Die Vielzahl der synthetisierten Thioharnstoffderivate lässt sich leicht durch einen Blick in den „Substance Index" der „Chemical Abstracts" belegen. Durch die verschiedensten Verwendungsmöglichkeiten - an dieser Stelle seien neben der Verwendung als Pharmazeutika[31] nur die korrosionsschützende[4-6] und die insektizide[31] Wirkung bestimmter Derivate genannt - wird die Darstellung substituierter Thioharnstoffe intensiv betrieben. Die unterschiedlichsten funktionellen Gruppen können in Thioharnstoffe eingebaut werden; in jüngster Vergangenheit gelang auch die Synthese bor-[32] und phosphorhaltiger[33] Derivate.

Thioharnstoffe werden zumeist aus Aminen und schwefelhaltigen Verbindungen hergestellt[31]. Mit Hilfe von primären Aminen und Kohlenstoffdisulfid

oder Thiophosgen sind N,N' -disubstituierte Thioharnstoffe, mit sekundären Aminen und Ammoniumthiocyanat dagegen N,N-disubstituierte Thioharnstoffe zugänglich:

$$CS_2 + 2\,RNH_2 \longrightarrow SC(NHR)_2 + H_2S$$

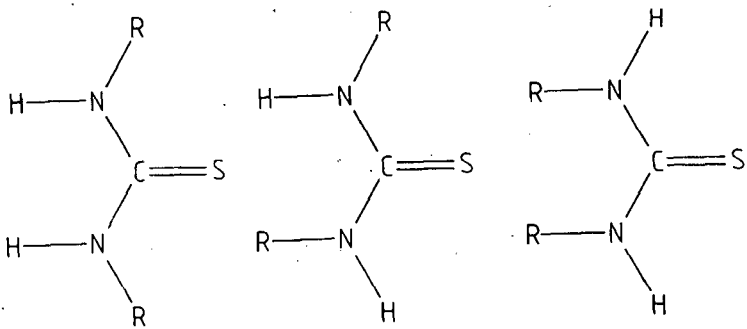
$$CSCl_2 + 2\,RNH_2 \longrightarrow SC(NHR)_2 + 2\,HCl$$

$$R^1R^2NH + HCl + NH_4SCN \longrightarrow R^1R^2NC(S)NH_2 + NH_4Cl$$

Eine generelle Route zur Synthese substituierter Thioharnstoffe ist die Umsetzung von Methylisothiocyanat mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen[31]:

$$R^1NCS + R^2R^3NH \longrightarrow R^1NHC(S)NR^2R^3$$

Bedingt durch die lipophilen Alkyl- oder Aryl-Reste ändert sich vor allem das Lösungsverhalten der Thioharnstoffderivate. So lässt sich N,N' -Diphenylthioharnstoff leicht in Äthern lösen. Dagegen sind die entsprechenden Dipolmomente im Vergleich zu Thioharnstoff nur wenig kleiner[28]. Die Anordnung der Thioharnstoff-Funktion und der zum Stickstoff α-ständigen Kohlenstoffatome ist bei mono- bis trisubstituierten Thioharnstoffen im Festkörper in der Regel planar. Von den drei möglichen Konformeren der N,N' -disubstituierten Thioharnstoffe ist die cis-trans-Form die energieärmste und wird im Festzustand realisiert[34]:



cis-cis cis-trans trans-trans

Bei Raumtemperatur findet in Lösung aber eine schnelle Rotation um die C-N-Bindungen statt, so daß im ^{1}H-NMR-Spektrum die Substituenten als chemisch äquivalent erscheinen. Die niedrige Rotationsbarriere läßt sich durch die zwitterionischen Grenzstrukturen erklären: durch die Verschiebung der Doppelbindung von der C-S- zu der einen C-N-Bindung gewinnt die andere C-N-Bindung an Einfachbindungscharakter und Drehungen um diese Bindung erfordern wenig Energie[35].

1.3 Über das Koordinationsverhalten von Thioharnstoff und seinen Derivaten

Thioharnstoffe sind neutrale, weiche Liganden mit guten Donoreigenschaften. In der klassischen Komplexchemie sind zahlreiche Verbindungen von Metallkomplexen mit Thioharnstoffliganden bekannt[36,37], und einige dieser Komplexe sind durch ihre hohen Komplexbildungskonstanten zum Spurennachweis verschiedener Metallkationen in wässriger Lösung geeignet[38].

Obwohl Thioharnstoffe potentielle multifunktionelle Ligandeigenschaften aufweisen, sind sie in ihren Komplexen fast ausnahmslos nur über das Schwefelatom an das metallische Zentrum gebunden. Die Bindung Metall-S-C ist dabei nicht linear, sondern geknickt. In Komplexen wie $[Fe(SC(NHMe)_2]_6]^{2+}$ ist die oktaerische Geometrie daher verzerrt[39]. In diesem Kation betragen die Winkel Fe-S-C im Mittel 113.7(2) °(Abb. 2). Dieser Wert liegt zwischen den für die Thion- (sp^2-Hybridisierung, 120 °) oder die Thiolform (sp^3-Hybridisierung, 109.6 °) erwarteten Werten.

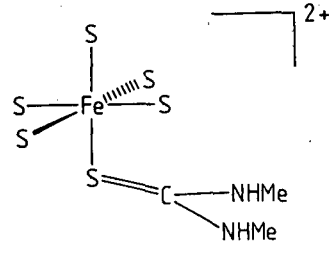


Abb. 2: Abwinkelung der N,N'-Dimethylthioharnstoff-Liganden in $[Fe[SC(NHMe)_2]_6]^{2+}$ [39]. Nur ein Thioharnstoffligand ist aus Übersichtsgründen vollständig dargestellt.

Beispiele für Komplexe mit μ_2-verbrückenden Thioharnstoffliganden sind weniger häufig. In $[Cu_2(S\overline{CNHCH_2CH_2NH})_4Cl_2]_n$ (Abb. 3) werden zwei Kupferatome durch das Schwefelatom eines Imidazolidinthionliganden verbrückt[40]. Die Kupferatome eines Monomers der kettenförmigen Struktur weisen unterschiedliche Koordinationssphären auf: Um das eine Kupferatom sind die Liganden tetraedrisch, um das andere dagegen trigonal planar angeordnet. Beide Atome werden durch ein Imidazolidinthionmolekül unsymmetrisch verbrückt. Dabei sind sowohl die Bindungsabstände Kupfer-Schwefel als auch die

Abwinkelung des Liganden [$Cu_{trig.}$-S = 2.204(3) Å, ∢ $Cu_{trig.}$-S-C = 107.3(5) ° und $Cu_{tetr.}$-S = 2.631(3) Å, ∢ $Cu_{tetr.}$-S-C = 114.6(3) °] deutlich verschieden. Im Kristall sind die dimeren Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den N-H und den Chlor- bzw. den Schwefelatomen zu einer Kettenstruktur verknüpft.

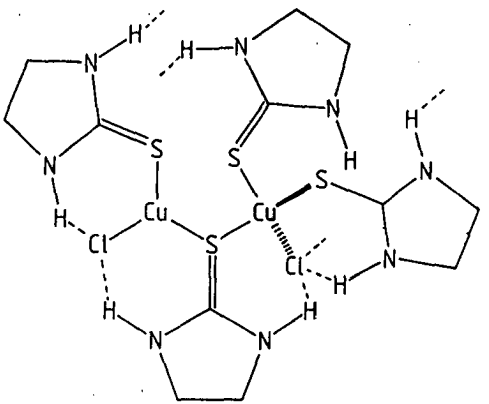
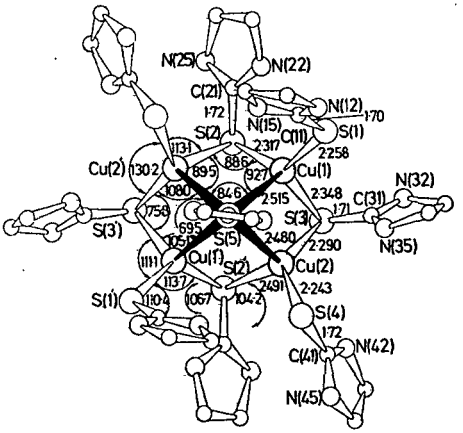


Abb. 3: $[Cu_2(SCNHCH_2CH_2NH)_4Cl_2]_n$ [40]

Einzigartig ist bisher die μ_4-Koordination von Imidazolidinthion in $[Cu_4(\mu_4\text{-}C_3H_6N_2S)(\mu_2\text{-}C_3H_6N_2S)_4(C_3H_6N_2S)_4](NO_3)_4 \cdot H_2O$[41]: Ein quadratisches Gerüst von vier $Cu(C_3H_6N_2S)$-Einheiten, daß durch vier Imidazolidinthionmoleküle über deren Schwefelatome verbrückt ist, wird von einem weiteren μ_4-schwefelkoordinierten Imidazolidinthionliganden symmetrisch überkappt. Die Ebene der SCN_2-Einheit des Liganden steht senkrecht zu der durch die vier Kupferatome aufgespannten Einheit:



Ist die Oxidationskraft der metallischen Spezies zu groß, werden Thioharnstoffe zu Formamidiniumdisulfiden oxidiert. So wird Osmiumtetroxid in saurer Lösung zu Os^{III} reduziert, und neben dem roten Hexathioharnstoffosmium(III)sulfat isoliert man Formamidiniumdisulfid[42,43]:

$$2\,OsO_4 + 14\,SC(NH_2)_2 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,[Os\{SC(NH_2)_2\}_6]^{3+} + 8\,H_2O + [(H_2N)(HN)CS]_2$$

Die Oxidation findet während der Koordination des Thioharnstoffs an das Metall statt. Dabei ist die Thiolform die reaktive Spezies, und die Oxidation wird daher durch solche Faktoren erleichtert, die das Tautomeriegleichgewicht von der Thion- zur Thiolform verschieben. Durch ihren positiven Induktionseffekt stabilisieren N-Alkylsubstituenten die Thiolform; die Anwesenheit einer Mineralsäure erleichtert zusätzlich die Tautomerisierung[43].

Das Normalpotential für die Reaktion

$$2\,(HRN)_2CS \rightleftarrows [(HRN)_2CSSC(NRH)_2]^{2+} + 2\,e^-$$

wurde für R = H zu 0.418 V bestimmt, für R = Me erhöht es sich auf 0.450 V[44]. Ist der pH-Wert der Lösung nicht niedrig genug, deprotoniert das Dikation zur Neutralverbindung, welche nach einiger Zeit unter Schwefelbildung zerfällt[44].

Das Formamidiniumdisulfid-Dikation koordiniert nicht an Metallkomplexe. Soweit die Struktur seiner Verbindungen röntgenographisch bestimmt wurde, konnten keine Bindungen eines Schwefel- oder Stickstoffatoms zu einem metallischen Zentrum gefunden werden[45].

2 Ein- und zweikernige Carbonylverbindungen der Übergangsmetalle mit Thioharnstoffliganden

2.1 Übersicht über bisherige Arbeiten

Die Komplexchemie der Thioharnstoffe hat sich als recht reichhaltig erwiesen. Um so erstaunlicher ist der geringe Anteil an organometallischen Verbindungen, die Thioharnstoffe enthalten, oder die unter ihrer Verwendung hergestellt wurden. Vor Beginn dieser Arbeit waren eindeutig charakterisierte Verbindungen in nur 20 Originalarbeiten publiziert, was angesichts der explosionsartigen Entwicklung der Organometallchemie in den vergangenen 30 Jahren verwundert. Dabei geht diese Übersicht nicht auf die Wirts-Gast-Komplexe ein, die Thioharnstoffe mit einer Reihe von organometallischen Verbindungen bilden[46]; in diesen Verbindungen werden kovalente Bindungen zwischen den Wirts- und den Gastmolekülen nicht ausgebildet.

Als erste Verbindung von Thioharnstoff mit einer metallcarbonylhaltigen Verbindung wurde $Mo(CO)_3[SC(NH_2)_2]_3$ von *Cotton* und *Zingales* im Jahre 1960 synthetisiert[47]. Sie wurde aus der thermischen Umsetzung von $(\eta^6\text{-}C_7H_8)Mo(CO)_3$ in Gegenwart von Thioharnstoff als gelber, in allen organischen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag erhalten. Wie in den nachfolgend vorgestellten Verbindungen ist das Thioharnstoffmolekül nur über das Schwefelatom an das metallische Zentrum koordiniert. Eine Reihe von arylsubstituierten Thioharnstoffen ist von *Tripathi* et al. mit Molybdänhexacarbonyl umgesetzt worden[48]. Den nach zweistündigem Erhitzen in Methylenchlorid erhaltenen grau bis grauschwarzen Produkten wurde von den Autoren die Zusammensetzung $Mo(CO)_5[SC(NHR)_2]$ bzw. $Mo(CO)_5[SC(NH_2)(NHR)]$ (jeweils R = Phenyl, o-, m-,

p-Toluyl, α-, β-Naphtyl) zugewiesen. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von *Lindner* und *Nagel* [18]. Sie setzten das photochemisch erzeugte $Mo(CO)_5(THF)$ [49], das einen sehr labilen THF-Liganden enthält, bei -20 °C mit N,N´-Diphenylthioharnstoff um. Nach der schnell ausgeführten säulenchromatographischen Reinigung erhielten sie den thermolabilen, in Lösung leicht zerfallenden Komplex $Mo(CO)_5[SC(NHPh)_2]$ in Form hellgelber Kristalle. Sowohl die Farbe als auch die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit den von *Tripathi* et al. [48] für diese Verbindung berichteten nicht überein. Auf analoge Weise stellten *Lindner* und *Nagel* auch $Cr(CO)_5[SC(NHPh)_2]$ und sein Wolframanalogon her [18]. Die ebenfalls gelben kristallinen Verbindungen sind stabiler als ihr Molybdänhomologes und können leicht bei Raumtemperatur dargestellt und gereinigt werden. Die aufgefundene Stabilitätsabfolge der Komplexe - Cr > W >> Mo - ist auch schon bei anderen Metallcarbonylkomplexen der sechsten Nebengruppe registriert worden [50-52]. So sind denn auch weitere Vorschriften zur Darstellung von Verbindungen des Typs $M(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$ (M = Cr, Mo, W; R^1, R^2 = H, Alkyl) durch photochemische Aktivierung der THF-Lösung des entsprechenden Metallcarbonyls publiziert worden [19-23,53]. Die Röntgenstrukturanalyse von $Cr(CO)_5[S\overline{CN(Me)CH_2CH_2N}Me]$ [23] (Abb. 4) zeigt die erwartete

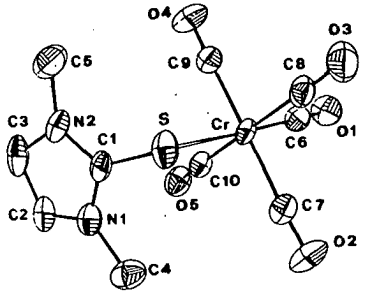
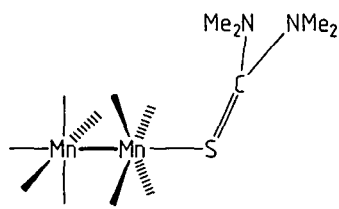


Abb. 4: Molekülstruktur von $Cr(CO)_5[S\overline{CN(Me)CH_2CH_2N}Me]$ [23]

Koordination des Schwefelatoms an das Chromatom. Auch hier ist das Thioharnstoffmolekül abgeknickt: der Winkel Cr-S-C(1) beträgt 104.1(3) °.

In der siebten Nebengruppe sind im wesentlichen Mangancarbonylverbindungen mit Thioharnstoffen umgesetzt worden. *Hieber* und *Gscheidmeier* isolierten den in Form dunkelorangener Kristalle anfallenden Komplex *fac*-$Mn(CO)_3(Br)[SC(NH_2)_2]_2$ nach der Reaktion von $Mn(CO)_5(Br)$ mit Thioharnstoff[54], und *Riera* und Mitarbeiter stellten auf die gleiche Weise das Tetramethylthioharnstoffderivat *fac*-$Mn(CO)_3(Br)[SC(NMe_2)_2]_2$ her[55]. Denselben Autoren gelang auch die Darstellung des bisher einzigen Carbonylclusters mit einem intakten Thioharnstoffliganden: Aus einer bestrahlten Hexanlösung von Dimangandecacarbonyl konnte in Anwesenheit von Tetramethylthioharnstoff das Substitutionsprodukt $Mn_2(CO)_9[SC(NMe_2)_2]$ erhalten werden[55]. Das Absorptionsmuster der ν(CO)-Schwingungen des Clusters ist charakteristisch und läßt auf eine axiale Koordination des Tetramethylthioharnstoffliganden an das Mangan schließen:



Eine Reihe kationischer tetramethylthioharnstoffhaltiger Mangancarbonylkomplexe $[Mn(CO)_{(6-n)}\{SC(NMe_2)_2\}_n]^+$ ($n = 1-3$) ist durch Substitution von $Mn(CO)_5(OClO_3)$ zugänglich[55]. Das disubstituierte Derivat [*cis*-$Mn(CO)_4$-

$[SC(NMe_2)_2]_2]^+$ konnte als Perchloratsalz kristallisiert werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt deutlich die Abwinkelung der SCN_2–Gruppen der Thioharnstoffe von den Mn-S-Bindungen (Abb. 5).

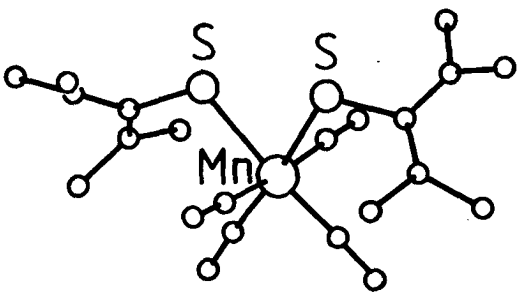


Abb. 5: Molekülstruktur des Kations [cis-Mn(CO)$_4$[SC(NMe$_2$)$_2$]$_2$]$^+$ [55]

Nur ein thioharnstoffhaltiger Rheniumcarbonylkomplex ist bisher dargestellt worden: *Hieber* und *Rohm* erhielten den farblosen kristallinen Komplex $Re(CO)_3(Cl)[SC(NH_2)_2]_2$ aus der thermischen Reaktion von $Re(CO)_5(Cl)$ mit Thioharnstoff[56].

Aus der achten Nebengruppe sind Umsetzungen von Thioharnstoffen mit Dieisenenneacarbonyl bekannt[17,57]. Nach *Alper* und *Chan* reagieren Thioharnstoffe schon bei Raumtemperatur mit $Fe_2(CO)_9$[57]. Schon unter diesen milden Bedingungen treten Zersetzungsreaktionen sowohl der Eisencarbonyl- als auch der Thioharnstoffverbindungen auf. Mit $Fe(CO)_4[SC(NMe_2)_2]$ und $Fe(CO)_3(S\overline{CNHCH_2CH_2NH})_2$ konnten zwei einkernige Verbindungen in mäßigen Ausbeuten isoliert werden; daneben fanden die Autoren Spuren des bekannten Clusters $Fe_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)_2$[58] (Abb. 6, a).

Die Fragmentierung von Thioharnstoff an Dieisenenneacarbonyl wurde von *Petz* untersucht[17]. Nach 60-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur konnte er aus einer Lösung von $Fe_2(CO)_9$ und Thioharnstoff den Diaminocarbenkomplex $Fe(CO)_4[C(NH_2)_2]$ isolieren (Abb. 6, b). Das Verbleiben des Schwefelatoms blieb unbekannt; es entstanden in großem Umfang Zersetzungsprodukte.

Die halogenoverbrückten Nickelverbindungen $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)NiX]_2$ (X = Cl, Br, I)

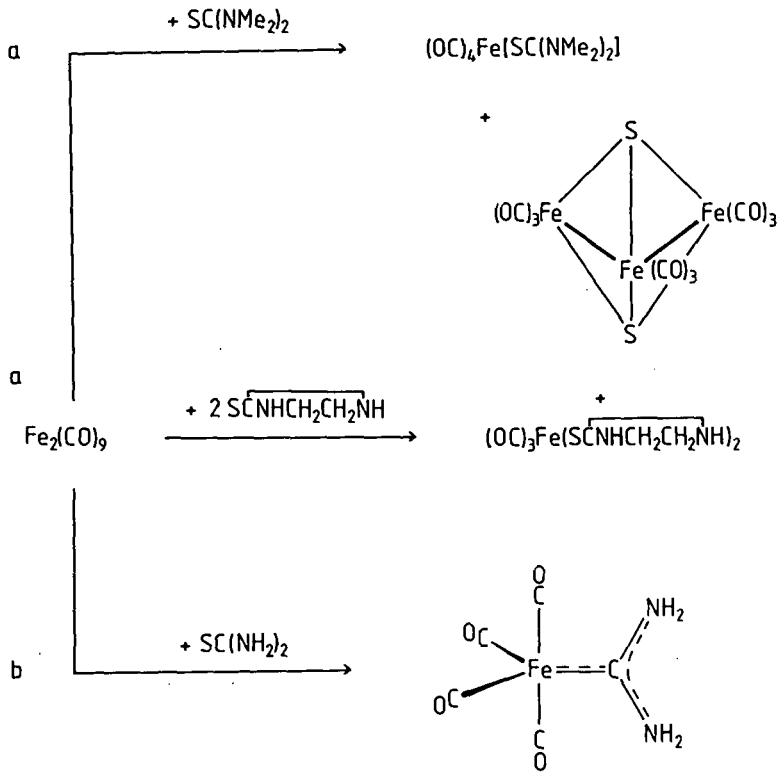


Abb. 6: Reaktionen von $Fe_2(CO)_9$ mit Thioharnstoffen

können durch Addition von Thioharnstoffen gespalten werden. Es entstehen zweifach thioharnstoffsubstituierte Moleküle der Form $(\eta^3\text{-}C_3H_5)NiX[SC(NHR)_2]_2$ (X = Cl, Br, I; R = H, CH_2, ^iPr)[59,60].

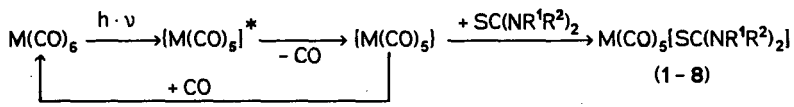
Das Quecksilberorganyl $MeHg(NO_3)$ addiert Imidazolinthion unter Bildung von $MeHg(NO_3)(S\overline{CNHCHCHNH})$[61]. Wie bei den anderen bisher vorgestellten Verbindungen ist der Thioharnstoff über das Schwefelatom an das Metallatom koordiniert.

2.2 Umsetzungen von Chrom- und Wolframhexacarbonyl mit Thioharnstoffen: eine Neuuntersuchung[62]

In Metallcarbonylverbindungen der sechsten und siebten Nebengruppe lassen sich Thioharnstoffe leicht einbauen. Ihre Substitution erfolgt nach vorhersehbaren Mustern, wobei stets das Schwefelatom an ein Metallatom koordiniert und diesem zwei Elektronen zur Verfügung stellt. Bei der Reaktion mit $Fe_2(CO)_9$ wird dagegen auch die Abspaltung des Schwefelatoms vom Thioharnstoff und die Koordination des Diaminocarbenrestes an ein $Fe(CO)_4$-Fragment beobachtet[17]. In den Carbonylclustern des Rutheniums, die in den nachfolgenden Kapiteln dieser Arbeit vorgestellt werden, findet man ausschließlich Fragmente der eingesetzten Thioharnstoffe an die Metallgerüste koordiniert. Nachdem auch schon durch Abspaltung von Tellur aus der Tellurharnstoffverbindung $Cr(CO)_5[Te\overline{CN(C_2H_5)CH_2CH_2N}C_2H_5]$ die Diaminocarbenverbindung $Cr(CO)_5[\overline{CN(C_2H_5)CH_2CH_2N}C_2H_5]$ gewonnen werden konnte[63], sollte die analoge Reaktion an ähnlichen Thioharnstoffderivaten des Chroms und des Wolframs versucht werden.

2.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $Cr(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$ (1: $R^1 = R^2 = H$, 2: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, 3: $R^1 = H$, $R^2 = {}^tBu$, 4: $R^1 = R^2 = Me$) und von $W(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$ (5: $R^1 = R^2 = H$, 6: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, 7: $R^1 = H$, $R^2 = {}^tBu$ 8 $R^1 = R^2 = Me$)

Die Substitution eines Carbonylliganden durch einen Thioharnstoff gelingt an Chrom- und Wolframhexacarbonyl durch photochemische Aktivierung; diese erzeugt das hochreaktive Fragment $M(CO)_5$, (M = Cr, W), welches entweder mit Kohlenmonoxid zum Edukt oder mit dem Thioharnstoff zum gewünschten Produkt abreagiert[64]:



Dazu wird eine Pentanlösung der entsprechenden Carbonylverbindung in Anwesenheit einer äquimolaren Menge des entsprechenden Thioharnstoffs einige Stunden bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt. Die anfänglich farblosen Lösungen, in denen die Thioharnstoffe zuerst suspendiert bleiben, färben sich im Verlauf der Reaktion grünlich gelb und die Reaktionsprodukte fallen aus. Diese Reaktionsführung hat gegenüber der Literaturvorschrift[19] den Vorteil, daß die in Lösung empfindlichen Produkte im Festzustand anfallen und die Zerfallsreaktionen so weitestgehend unterbleiben. Die Ausbeute kann so gegenüber der Literaturvorschrift teilweise beträchtlich erhöht werden. Die Isolierung der Verbindungen $M(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$ erfolgt entweder durch Dekantieren des Lösungsmittels mit anschließender Umkristallistation oder durch schnell ausgeführte dünnschichtchromatographische Trennungen, nach

der **1 - 8** in Form gelber Nadeln erhalten werden. Ihre Infrarot- und ^{1}H-NMR-spektraskopischen Daten wurden bestimmt (Tab. 1). Sie stimmen in allen Fällen mit den in der Literatur angegebenen Werten[18-21] überein.

Tab. 1: IR- und ^{1}H-NMR Daten der Komplexe **1 - 8**.

	IR/cm^{-1}		^{1}H-NMR[c]	Lit.
	υ(CO)[a]	υ(NH)[b]		
1	2065w, 1983m, 1934vs, 1895sh	3499m, 3469m 3387m, 3348m	6.16 (s,br,N*H*)	19
2	2065m, 1981w, 1935vs, 1900sh	3381m, 3338m	7.87 (s,br,2H,N*H*), 7.40 (m,10H,C_6H_5)	18
3	2063m, 1983w, 1932vs, 1898w	3430m, 3374m	6.18, 5.77 (je s,1H,N*H*), 1.52, 1.45 (je s,9H,CH_3)	19
4	2060m, 1978w, 1929vs, 1889w		3.18 (s,CH_3)	19
5	2072w, 1977s, 1931vs, 1895sh	3486m, 3466m, 3379m, 3348m	6.33 (s,br,N*H*)	21
6	2070w, 1975m, 1929vs, 1891m	3355m, 3337m	7.98 (s,br,2H,N*H*), 7.40 (m,10H,C_6H_5)	18
7	2072m, 1983w, 1932vs, 1892sh	3427m, 3336m	5.75, 5.62 (je s,1H,N*H*), 1.54, 1.45 (je s,9H,CH_3)	20
8	2067w, 1975m, 1924vs, 1881m		3.20 (s,CH_3)	21

[a] in Methylenchlorid, [b] KBr-Preßling, [c] 200 MHz, δ/ppm, in $CDCl_3$.

Das Absorptionsmuster der Carbonylschwingungen im Infrarotspektrum ist jeweils typisch für Verbindungen des Typs $M(CO)_5L$. Im Gegensatz zu den sechs anderen Verbindungen treten in den ^{1}H-NMR-Spektren von **3** und **7** für die beiden ^{t}Butylgruppen eines Thiaharnstoffliganden getrennte Signale auf. Diese Besonderheit wurde von *Granifo* et al.[20] auf die unterschiedliche Stellung der ^{t}Butylgruppen relativ zur C-S-Gruppe zurückgeführt: Die eine Gruppe ist cisoid, die andere transoid angeordnet; durch die Größe der Alkylreste ist die freie Drehbarkeit der HN^{t}Bu-Gruppe um die N-C(S)-Bindung bei Raumtemperatur erschwert.

Eine ungewöhnliches Lösungsverhalten zeigt **1**: Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und bleibt auch in normalem Leitungswasser an der Luft für einige Stunden bestehen. Erst langsam tritt unter Gasentwicklung Zerfall ein, und nach dem Verdampfen des Wassers läßt sich nicht komplexierter Thioharnstoff im blaßgrünen Rückstand nachweisen. Der zweite Bestandteil dieses Rückstandes ist wahrscheinlich Cr_2O_3. Wasserlöslichkeit ist eine wünschenswerte Eigenschaft metallorganischer Verbindungen, erlaubt sie doch die Durchführung synthetischer und katalytischer Studien in diesem kostengünstigsten und umweltfreundlichen Lösungsmittel. Metallorganica können zum Beispiel durch den Einbau von ionogenen Phosphinen wie TPPTS[65] [**t**ris-(*m*-sulpho**p**henyl)-**p**hosphine **t**risodium **s**alt] wasserlöslich gemacht werden; im Falle des in Pentan löslichen Chromhexacarbonyls genügt der einfache Ersatz eines Carbonyl- durch einen Thioharnstoffliganden zur völligen Umpolung des Löslichkeitsverhaltens.

2.2.2 Isolierung und Charakterisierung von *cis*-$W(CO)_4[SC(NHR)_2]_2$ (9: R = Ph, 10: R = ^tBu)[66]

Bei der dünnschichtchromatographischen Reinigung von **6** tritt unterhalb der Bande von **6** eine zweite gelbe Zone auf; aus ihr wird **9** isoliert und fällt nach Abziehen des Eluierungsmittels in Form gelber Kristalle an. Auf die gleiche Weise wird aus der Umsetzung von $W(CO)_5$ mit N,N'-Di-(tert.-butyl)thioharnstoff neben **7** auch **10** erhalten.

$$W(CO)_5[SC(NHR)_2] + SC(NHR)_2 \longrightarrow \textit{cis}\text{-}W(CO)_4[SC(NHR)_2]_2 + CO$$

6: R = Ph, **7**: R = ^tBu. **9**: R = Ph, **10**: R = ^tBu.

Dabei ist **9** recht instabil. Es zersetzt sich schon beim Chromatographieren langsam und ist weder in Lösung noch als Feststoff längere Zeit haltbar. Eine elementaranalytische Bestimmung ließ sich daher von **9**, im Gegensatz zum stabileren **10**, nicht durchführen.

Die IR-Spektren (Tab. 2) von **9** und **10** zeigen im Vergleich zu denen von **6** und **7** vor allem Unterschiede in Bezug auf die ν(CO)-Schwingungen. Im Vergleich zur Neutralverbindung sind die Wellenzahlen jeweils um ca. 50 Wellenzahlen bathochrom verschoben; auch das Schwingungsmuster ist unterschiedlich. Das Muster der ν(CO)-Schwingungen ist im wesentlichen das der quasioktaedrischen Komplexe *cis*-$M(CO)_4L_2$. Es ähnelt dem Absorptionsmuster der Verbindungen $M(CO)_4[SC(NEt_2)SSC(NEt_2)S]$[22] (M = Mo, W), in denen der Tetraethylthiuramligand zwei benachbarte Plätze in der oktaedrischen Koordinationssphäre des Metalls einnimmt. Das Auftreten zusätzlicher Absorptionen in **9** ist wahrscheinlich auf den raschen Zerfall in Lösung zurückzuführen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren von **9** und **10** zeigen die erwarteten Signale.

Tab. 2: IR- und ^{1}H-NMR-Daten der Komplexe **9** *und* **10**[66]

		9	**10**
IR / cm^{-1}:	υ(CO)[a]	2014w, 1902vs, 1871s, 1824m	2001w, 1931vw, 1864vs, 1822s
	υ(NH)[b]	3331m, 3202s	3437m, 3267m
^{1}H-NMR[c]:	δ(N*H*)	7.96 (s)	5.72 (s)
	δ(C$_6$*H*$_5$)	7.32 (m)	
	δ(C*H*$_3$)		1.44 (s)

[a] in Methylenchlorid, [b] KBr-Preßling, [c] 200 MHz, δ / ppm, in $CDCl_3$.

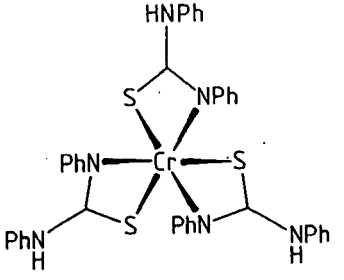
Mit **9** und **10** werden erstmals zweifach thioharnstoffsubstituierte Metallcarbonylverbindungen der sechsten Hauptgruppe beschrieben. Die Bildung der entsprechenden Chromverbindungen unterblieb. Die hohe Stabilität der monosubstituierten Chromverbindungen dürfte die Ursache für dieses Verholten sein. Die Umsetzung von $W(CO)_6$ mit Thioharnstoff und mit Tetramethylthioharnstoff führte ebenfalls nur zu den monosubstituierten Produkten **5** und **8**.

2.2.3 Darstellung, Charakterisierung und Molekülstruktur von *fac*-Cr[SC(NPh)(NHPh)]$_3$ (**11**)[66]

Bei der Thermolyse von $Cr(CO)_6$ in Gegenwart von N,N'-Diphenylthioharnstoff in THF färbt sich die Reaktionslösung zunächst gelb, dann grün.

IR-spektroskopisch läßt sich die Umwandlung von $Cr(CO)_6$ zu $Cr(CO)_5[SC(NHPh)_2]$ (**2**) verfolgen, welches im weiteren Reaktionsverlauf zu **11** umgewandelt wird. Außerdem läßt sich **11** durch Thermolyse von **2** mit oder ohne Zugabe von $SC(NHPh)_2$ erhalten. Neben Zersetzungsprodukten und nicht umgesetztem **2** wird aus der dünnschichtchromatographischen Trennung der Komplex **11** erhalten. Er kristallisiert aus einem Gemisch von Pentan und Dichlormethan in Form blauer Nadeln aus.

$$\underset{\mathbf{2}}{(OC)_5Cr[SC(NHPh)_2]} + 2\ SC(NHPh)_2 \longrightarrow$$



$+ 5\,CO + 1.5\,H_2$

11

Im Infrarotspektrum von **11** treten keine ν(CO)-Schwingungen mehr auf. Das als KBr-Tablette aufgenommene Feststoffspektrum zeigt drei Absorptionen im Bereich der ν(NH)-Schwingungen. Die stärkste und schärfste von ihnen liegt bei $3351\,cm^{-1}$ und ist vermutlich als einzige auf **11** zurückzuführen, während die sehr schwache Bande bei 3376 cm^{-1} und die schwache breite Absorption bei $3206\,cm^{-1}$ wahrscheinlich durch Verunreinigungen erzeugt werden. Neben den ν(CH)-Schwingungen um $3037\,cm^{-1}$ treten im Bereich von 1700 - 400 cm^{-1} zahlreiche, schwer zuzuordnende Banden auf. Die intensivsten davon sind: 1593m, 1537vs, 1497s, 1488s, 1317vs, 1300vs, 760s, 697vs.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum (200 MHz, in $CDCl_3$) wird das Multiplett-Signal der Phenylprotonen bei 7.38 ppm und das der NH-Protonen bei 10.56 ppm registriert.

Zur Aufklärung der Molekülstruktur wurde an einem Einkristall von **11** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das Molekül zeigt die in Abbildung 7 dargestellte Struktur; wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. In **11** ist ein Chromatom von drei zweizähnigen N,N'-Diphenylthioureatoliganden umgeben, die über das Schwefelatom und ein Stickstoffatom gebunden sind. Die zweizähnigen Liganden sind facial in Bezug auf die drei Schwefel- oder die drei Stickstoffatome angeordnet. Durch die Bildung von viergliedrigen Cr-S-C-N-Ringen sind die Winkel S-Cr-N [durchschnittlich 69.1(1) °] klein. Die Koordinationsgeometrie des Komplexes ist daher trigonal antiprismatisch. Diese Geometrie ist in Richtung einer trigonal prismatischen Anordnung verzerrt (Abb. 8). Die Liganden sind propellerartig um das Metallatom angeordnet, wobei der Winkel zwischen der durch die Schwefelatome definierten Ebene und der durch das Chromatom und die daran gebundenen Atome eines Liganden festgelegten Ebene im Mittel 69.1(1) ° beträgt. Die Kohlenstoffatome der Thioureatogruppen sind sp^2-hybridisiert. Auch hier sind die Bindungwinkel S-C-N(Cr) durch Ausbildung der cyclischen Struktur im Mittel auf 112.9(1) ° verkleinert. Die C-S-Bindungsabstände der planaren Thioureatoliganden [Mittelwert 1.733(2) Å] liegen zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Wie zu erwarten sind die Abstände C-N der koordinierten Stickstaffatome signifikant [Mittelwert 1.310(2) Å] zugunsten der nichtkoordinierten Stickstoffatome [Mittelwert 1.350(2) Å] verkürzt. Bindungslängen und -winkel innerhalb der Phenylgruppen weisen keine Besonderheiten auf. Abgesehen von der an N(2) gebundenen Phenylgruppe stehen die Phenylreste

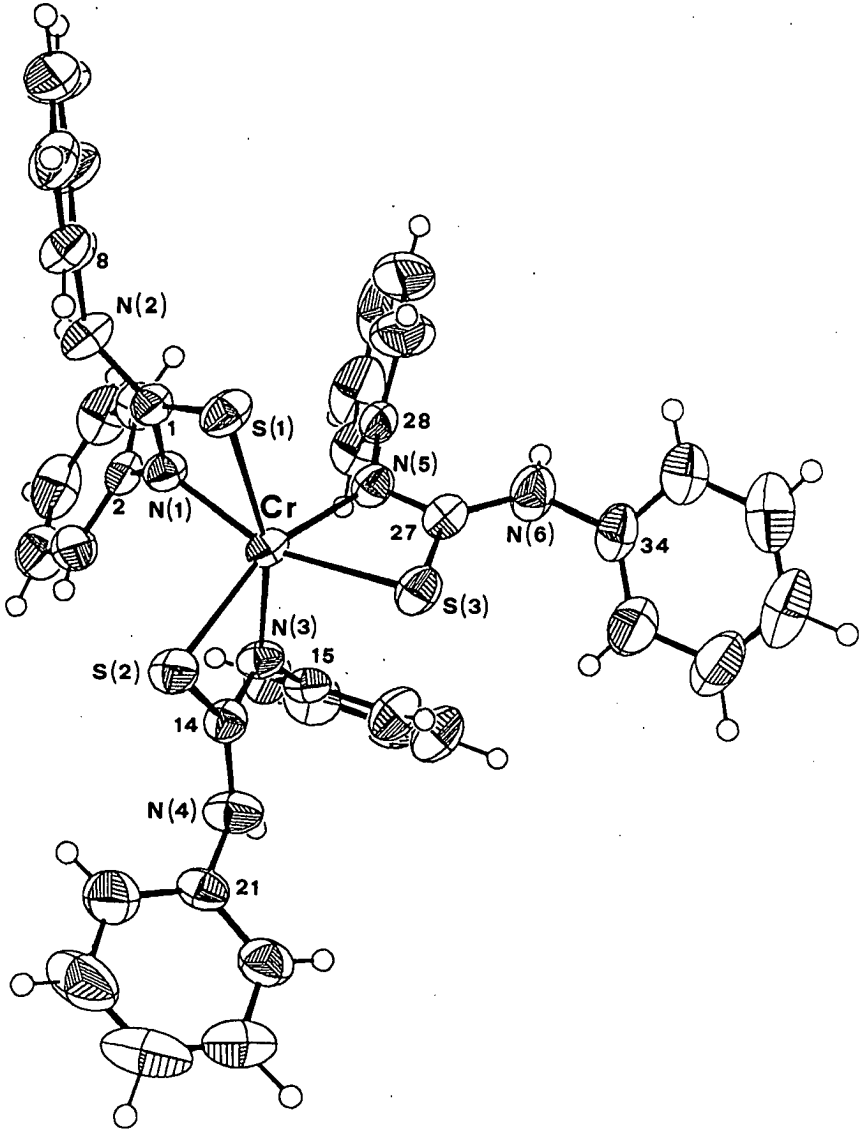


Abb. 7: ORTEP-PLOT[67](50 % Wahrscheinlichkeit) von fac-Cr[SC(NPh)(NHPh)]$_3$ **(11)**[66]

Tab. 3: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in fac-Cr[SC(NPh)(NHPh)]$_3$ (11) [66]

Cr - S(1)	2.4165(8)	N(2) - C(1)	1.355(3)
Cr - S(2)	2.4256(9)	N(2) - C(8)	1.421(4)
Cr - S(3)	2.4318(8)	N(3) - C(14)	1.309(4)
Cr - N(1)	2.0323(21)	N(3) - C(15)	1.439(3)
Cr - N(3)	2.0318(22)	N(4) - C(14)	1.347(4)
Cr - N(5)	2.0268(23)	N(4) - C(21)	1.421(4)
S(1) - C(1)	1.733(3)	N(5) - C(27)	1.308(3)
S(2) - C(14)	1.737(3)	N(5) - C(28)	1.420(3)
S(3) - C(27)	1.728(3)	N(6) - C(27)	1.348(4)
N(1) - C(1)	1.312(3)	N(6) - C(34)	1.427(4)
N(1)- C(2)	1.426(3)		
S(1) - Cr - S(2)	100.03(3)	C(1) - N(1) - C(2)	123.70(22)
S(1) - Cr - S(3)	99.48(3)	C(1)- N(2) - C(8)	127.1(3)
S(1) - Cr - N(1)	69.16(6)	Cr - N(3) - C(14)	99.86(17)
S(1)- Cr - N(3)	163.48(7)	Cr - N(3) - C(15)	133.81(18)
S(1) - Cr - N(5)	96.55(7)	C(14) - N(3) - C(15)	122.01(22)
S(2) - Cr - S(3)	96.15(3)	C(14) - N(4) - C(21)	128.4(3)
S(2) - Cr - N(1)	100.53(7)	Cr - N(5) - C(27)	101.88(18)
S(2) - Cr - N(3)	69.16(7)	Cr - N(5) - C(28)	135.03(18)
S(2) - Cr - N(5)	159.32(7)	C(27) - N(5) - C(28)	122.97(24)
S(3) - Cr - N(1)	161.19(7)	C(27) - N(6) - C(34)	125.8(3)
S(3) - Cr - N(3)	94.22(7)	S(1) - C(1) - N(1)	112.69(19)
S(3) - Cr - N(5)	68.84(6)	S(1) - C(1) - N(2)	123.96(21)
N(1) - Cr - N(3)	99.78(9)	N(1) - C(1) - N(2)	123.35(25)
N(1) - Cr - N(5)	96.85(9)	S(2) - C(14) - N(3)	112.94(20)
N(3) - Cr - N(5)	96.97(9)	S(2) - C(14) - N(4)	123.85(22)
Cr - S(1) - C(1)	76.67(9)	N(3) - C(14) - N(4)	123.1(3)
Cr - S(2) -C(14)	75.24(10)	S(3) - C(27) - N(5)	112.97(21)
Cr - S(3) - C(27)	76.31(10)	S(3) - C(27) - N(6)	123.29(21)
Cr - N(1) - C(1)	101.47(17)	N(5) - C(27) - N(6)	123.7(3)
Cr - N(1) - C(2)	134.38(17)		

jeweils annähernd senkrecht zur Ebene der durch sie substituierten Thioureatogruppen. Die NH-gebundenen Phenylreste sind cisoid in Bezug auf die betreffenden C-S-Gruppen angeordnet.

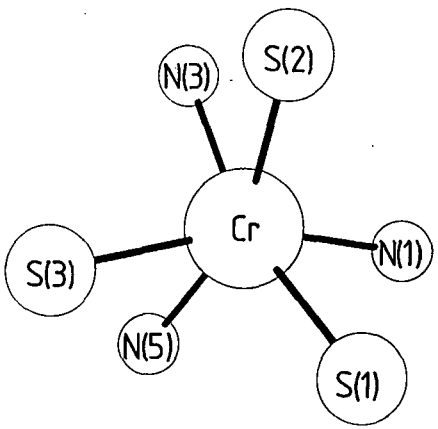


Abb. 8: PLUTO-PLOT[68] von **11**; *dargestellt sind neben dem Chromatom nur die koordinierten Atome der N,N'-Diphenylthioureatoliganden.*

Nur wenige Röntgenstrukturanalysen von Komplexen mit Thioureatoliganden sind bisher publiziert worden. In $Rh(Cl)(\eta^5\text{-}C_5Me_5)[NPhCSN(p\text{-}C_6H_4\text{-}Me)CHN(p\text{-}C_6H_4\text{-}Me)]$ wird durch den Einschub eines Isothiocyanats in eine Rhodium-Stickstoffbindung ein Thioureatoligand erzeugt[69]. Dessen Thioureatofunktion weist keine wesentlichen Unterschiede zu denen von **11** auf. Der cyclische Thioharnstoff 4,6-Dimethylpyrimidin-2-thion reagiert leicht mit $Co(ClO_4)_2$ zum Komplex $Co[S\overline{CNC(Me)CHC(Me)=N}]_3$[3]. Die Koordination der Thioureatoliganden entspricht der in **11**: Die Schwefelatome wie auch die koordinierten Stickstoffatome sind facial angeordnet.

Metallcarbonylverbindungen der sechsten Nebengruppe sind durchaus zur Entschwefelung organischer Verbindungen geeignet: Beim scharfen Erhitzen

auf 170 °C können mit ihrer Hilfe Thiole entschwefelt und desulfurisierend gekoppelt werden[70,71]. Bei der Einwirkung von Chromhexacarbonyl auf Diphenylthioharnstoff wird letztlich statt der Entschwefelung die Abspaltung von Wasserstoff unter Ausbildung zweizähniger Thioureatoliganden beobachtet.

2.2.4 Versuche zur Entschwefelung von 1 - 8. Darstellung und Charakterisierung von *tr*-$Cr(CO)_4(PPh_3)(L)$ [12: L = $SC(NMe_2)_2$, 13: L = PPh_2]

In den vorgestellten Verbindungen **1** - **11** ist stets noch Schwefel enthalten; die erstrebte Carbenbildung wurde nicht beobachtet. Die Entschwefelung des Thioharnstoffliganden in den leicht zugänglichen Komplexen **1** - **8** wäre eine mögliche Route zur Darstellung von diaminocarbensubstituierten Übergangsmetallcarbonylen. Die Entschwefelung organischer Substanzen spielt in der technischen Chemie eine wichtige Rolle[72], und auch aus der präparativen organischen Chemie sind verschiedene leistungsfähige Desulfurierungsmittel wie Raney-Nickel[73], Quecksilber[63] und NiCRA[73] bekannt; gegenüber ihrer Einwirkung blieben **1** - **8** jedoch restistent. Triphenylphosphin wurde zur Entschwefelung metallorganischer Komplexe mit Erfolg eingesetzt[74].

Aus der Umsetzung einer THF-Lösung von **4** mit einer äquimolaren Menge PPh_3 konnten nach der dünnschichtchromatischen Aufarbeitung zwei Produkte isoliert werden:

$$\underset{\textbf{(4)}}{Cr(CO)_5[SC(NMe_2)_2]} + PPh_3 \longrightarrow \underset{\textbf{(12)}}{\textit{tr}\text{-}Cr(CO)_4[SC(NMe_2)_2](PPh_3)} + CO$$

$$\underset{\textbf{(12)}}{\textit{tr}\text{-}Cr(CO)_4[SC(NMe_2)_2](PPh_3)} + PPh_3 \longrightarrow \underset{\textbf{(13)}}{\textit{tr}\text{-}Cr(CO)_4(PPh_3)_2} + SC(NMe_2)_2$$

Die Charakterisierung von **12** und **13** erfolgt anhand der spektroskopischen Daten (Tab. 4). Das IR-Spektrum der beiden Verbindungen zeigt ein für trans-$M(CO)_4L_2$-Komplexe typisches Absorptionsmuster im Bereich der ν(CO)-Schwingungen. Die PPh_3-Liganden geben sich durch die ν(CH)- und durch die ν(C=C)-Banden sowie durch ihre typischen Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum zu erkennen; in **12** gibt der $SC(NMe_2)_2$-Ligand im IR-Spektrum Anlaß zu den erwarteten ν(CH)-Absortionen und zu den zahlreichen Kombinationsbanden des SCN_2-Systems. Im ^{1}H-NMR werden die Signale der Methylpratonen wie erwartet gefunden.

In der Literatur ist **13** schon beschrieben worden[75]. Mit **12** konnte zwar ein triphenylsubstituiertes Derivat von **4** dargestellt werden, die beabsichtigte Entschwefelung der Verbindung gelang jedoch nicht.

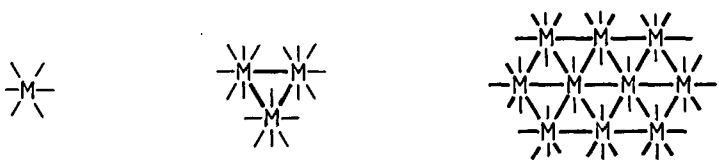
Tab. 4: IR- und ^{1}H-NMR-Daten der Komplexe **12** *und* **13**[75].

		12	**13**
IR/cm^{-1}:	ν(CO)[a]	2060w, 1964m, 1928vs	2063w, 1990s, 1941vs
	ν(CH)[b]	3076vw, 3058vw, 3004vw	3076vw, 3054vw, 3012vw
		2939w, 2858w	
	ν(C=C)	1481m, 1435m	1481m, 1434m
	ν(NC), ν(NCN)	1511m, 1372m	
	ν_{sy}(NCS)	1062m	
^{1}H-NMR[c]:	δ(C_6H_5)	7.44 (m,15H)	7.40 m
	δ(CH_3)	3.06 (s, 12H)	

[a] in Methylenchlorid, [b] KBr-Preßling [c] 200 MHz, δ / ppm, in $CDCl_3$

3 Reaktion von Thioharnstoff und seinen Allyl-, N,N'-Dimethyl- sowie N,N'-Diphenylderivaten mit $Ru_3(CO)_{12}$: N-H-Aktivierung von Thioharnstoffen[76]

Der Schutz von Metalloberflächen vor Korrosion kann durch Korrosionsinhibitoren herbeigeführt werden. Die Moleküle dieser Inhibitoren gehen eine Wechselwirkung mit der Metalloberfläche ein, die generell als Chemisorption beschrieben wird[4]. Die antikorrosiven Eigenschaften von Thioharnstoffen sind zwar bekannt[4-6], die Art ihrer Wechselwirkung mit der Metalloberfläche ist aber noch nicht erforscht worden. Die „cluster-surface-analogy" zeigt eine strukturelle Ähnlichkeit von polynuklearen Metalloberflächen mit solchen Übergangsmetallclustern auf, deren Strukturen sich von den regulären dreiecksflächigen Koordinationspolyedern ableiten[13].



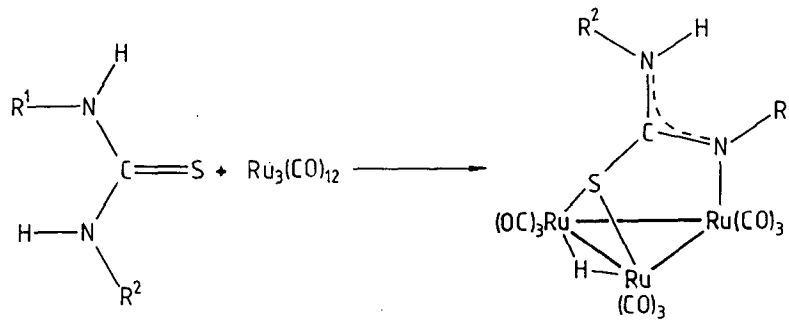
Die Koordination von Thioharnstoffen an solchen Übergangsmetallclustern kann als Modell für ihre Komplexierung an Metalloberflächen aufgefasst werden und erlaubt sowohl das Arbeiten in homogener Lösung als auch die einfache Charakterisierung der Reaktionsprodukte.

Dodecacarbonyltriruthenium ist besonders gut für solche Untersuchungen geeignet. Die Metall-Metallbindungen von $Ru_3(CO)_{12}$ sind stabiler als bei seinem leichteren Homologen $Fe_3(CO)_{12}$; bei diesem werden oft Fragmentierungen des Clustergerüstes im Verlauf von Substitutionsreaktionen beobachtet[77]. Beim

schwereren Homalogen $Os_3(CO)_{12}$ benötigen Substitutionsreaktionen wegen der höheren Bindungsenergie zwischen Metall- und Kohlenstoffatomen sehr viel Energie[77]. Nicht zuletzt auch wegen der im Arbeitskreis vorhandenen Erfahrung[78] mit $Ru_3(CO)_{12}$ wurden Umsetzungen von Thioharnstoffen mit diesem Cluster untersucht.

3.1 Isolierung und Charakterisierung der Cluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCSNHR^2)$ (14: $R^1 = R^2 = H$, 15: $R^1 = H$, $R^2 = CH_2CH{=}CH_2$, 16: $R^1 = R^2 = Me$, 17: $R^1 = R^2 = Ph$)

Tritutheniumdodecacarbonyl reagiert schon bei Raumtemperatur langsam mit Thioharnstoffen unter Bildung der Cluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}NR^1CSNHR^2)$ (**14 - 17**) ab; nach drei Tagen läßt sich in der dunkelroten Reaktionslösung kein $Ru_3(CO)_{12}$ mehr nachweisen. Das Erhitzen der Lösung verringert sowohl die Reaktionsdauer als auch die Produktausbeute. Nach der dünnschichtchromatographischen Trennung liegen die Verbindungen als rote bis rotbraune Kristalle vor.



(14 - 17)

Die Umsetzung gelingt nur mit Thioharnstoffen, die nicht zu sperrige Substituenten tragen. Auch Stabilität und Lösungseigenschaften der Cluster

hängen stark von den Substituenten ab. Das nur sehr schlecht in Cyclohexan lösliche und nur langsam kristallisierende Thioharnstoffderivat **14** wird mit 37 % Ausbeute erhalten, mit zunehmendem Substituentenanteil verbessern sich sowohl die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln als auch die Ausbeute. Das in Cyclohexan gut lösliche Diphenylthioharnstoffderivat **17** wird mit 59 % Ausbeute gewonnen.

Tab. 5: IR- und ^{1}H-NMR-Daten von **14** - **17**[76]

	IR			^{1}H-NMR[c]
	ν(CO)[a]	ν(NH)[b]	ν(NCN)[b]	
14	2083m, 2053vs, 2034vs, 2006s, 1994s, 1971w	3511m, 3405m, 3331w	1633s	7.13 (s,br,2H,NH_2), 6.28 (s,br,1H, NH), -13.22 (s,br,1H,Ru$_2H$)[e]
15[79]	2084m, 2052vs, 2033vs, 2005S, 1933S, 1970m	3436m, 3355w	1608s	5.82 (s,br,1H,NH), 5.67 (m,1H, CH), 4.68 (s,br,1H,NH), 5.31 - 5.14 (m,2H,=CH_2), 3.61 (m,2H, CH_2), -17.64 (b,1H,Ru$_2H$)
16	2083m, 2051vs, 2032vs, 2004s, 1992s, 1969w	3430m	1606s	4.54 (s,br,1H,NH), 3.11 (d,3H, CH_3,J_{HH} = 4.8 Hz), 2.80 (s,3H, CH_3), -13.26 (s,br,Ru$_2H$)
17	2083m, 2051vs, 2034vs, 2006vs, 1989s, 1970vw	3341m	1577s	7.51 - 6.91 (m,10H,C$_6H_5$), 6.14 (s,br,1H,NH), -19.93 (s,Ru$_2H$)

[a] in Cyclohexan, [b] KBr-Preßling, [c] 200 MHz, δ / ppm, [d] in $CDCl_3$,

[e] in D_6-Aceton.

Im Carbonylbereich der IR-Spektren von **14** - **17** (Abb. 9, Tab. 5) beobachtet man ein Absorptionsmuster von sechs Banden, das für die Anordnung der neun CO-Liganden am Ru_3-Gerüst des Clusters typisch ist. Jede N-H-Gruppe gibt im entsprechenden Feststoffspektrum Anlaß zu einer einzigen u(NH)-Schwingung.

Im ^{1}H-NMR- Spektrum von **14** werden die H(N)-Protonen als breite Singulett-Signale im Verhältnis 2 : 1 registriert. Die Signale der Methylprotonen der MeNH-Gruppe in **16** sind erwartungsgemäß zu einem Dublett aufgespalten, während die metallständigen Aminomethylprotonen zu Singulettsignalen Anlaß geben. Im Vergleich zu den jeweiligen Thioharnstoffen sind in **14** bis **17** die Signale der H(N)-Protonen als auch die der Alkyl- und Arylsubstituenten hochfeldverschoben. Die Hydridsignale liegen bei δ = -13.22 ppm (**14**) bis -19.93 ppm (**17**). Sie sind für eine μ_2-verbrückende Koordination der Hydridliganden typisch.

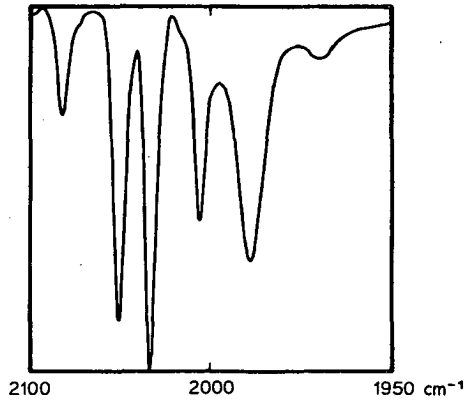


Abb. 9: IR-Lösungsspektrum von $(\mu_2$-H)$Ru_3(CO)_9(\mu_3$-η^2-PhNCSNHPh) (**17**)

3.2 Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})Ru_2(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhNCSNHPh})$ (17)

Röntgenstrukturdaten über Cluster mit μ_3-verbrückenden Thioureato-liganden waren zu Beginn dieser Arbeit nicht bekannt. Zur Untersuchung der Koordination des Liganden am Metallgerüst des Clusters wurde am leicht kristallisierenden N,N'-Diphenylderivat **17** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Kristalle wurden aus einer Aceton-Cyclohexan-Lösung gezogen.

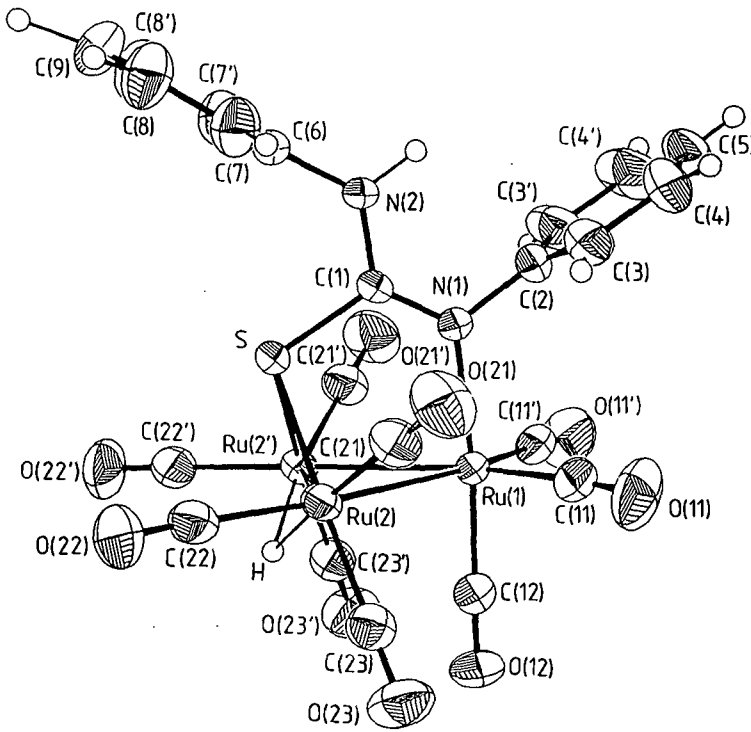


Abb. 10: Molekülstruktur (ORTEP-PLOT[67], 50 % Wahrscheinlichkeit) von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhNCSNHPh})$ (17)[76]

Tab. 6: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhNCSNHPh})$ **(17)**[a, 76]

Ru(1)-Ru(2)	2.7690(4)	Ru(2)-C(23)	1.891(3)
Ru(1)-Ru(2´)	2.7690(4)	Ru(2)-H(Ru)	1.81(4)
Ru(1)-N(1)	2.167(3)	S-Ru(2´)	2.4131(7)
Ru(1)-C(11)	1.939(3)	S-C(1)	1.776(4)
Ru(1)-C(11´)	1.939(3)	N(1)-C(1)	1.291(5)
Ru(1)-C(12)	1.873(4)	N(1)-C(2)	1.442(5)
Ru(2)-Ru(2´)	2.8421(5)	N(2)-C(1)	1.354(5)
Ru(2)-S	2.4131(7)	N(2)-C(6)	1.418(5)
Ru(2)-C(21)	1.892(3)	H(Ru)-Ru(2´)	1.81(4)
Ru(2)-C(22)	1.967(3)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(2´)	61.754(10)	Ru(2´)-Ru(2)-C(23)	115.02(9)
Ru(2)-Ru(1)-N(1)	87.51(7)	Ru(2´)-Ru(2)-H(Ru)	38.2(16)
Ru(2)-Ru(1)-C(11)	98.66(9)	S-Ru(2)-C(21)	94.38(10)
Ru(2)-Ru(1)-C(11´)	160.40(9)	S-Ru(2)-C(22)	92.63(9)
Ru(2)-Ru(1)-C(12)	87.74(11)	S-Ru(2)-C(23)	168.37(10)
Ru(2´)-Ru(1)-N(1)	87.51(7)	S-Ru(2)-H(Ru)	83.8(18)
Ru(2´)-Ru(1)-C(11)	160.40(9)	C(21)-Ru(2)-C(22)	100.68(14)
Ru(2´)-Ru(1)-C(11´)	98.66(9)	C(21)-Ru(2)-C(23)	92.35(13)
Ru(2´)-Ru(1)-C(12)	87.74(11)	C(21)-Ru(2)-H(Ru)	170.2(19)
N(1)-Ru(1)-C(11)	92.61(10)	C(22)-Ru(2)-C(23)	95.44(13)
N(1)-Ru(1)-C(11´)	92.61(10)	C(22)-Ru(2)-H(Ru)	89.0(19)
N(1)-Ru(1)-C(12)	174.47(15)	C(23)-Ru(2)-H(Ru)	88.0(18)
C(11)-Ru(1)-C(11´)	100.92(13)	Ru(2)-S-Ru(2´)	72.158(25)
C(11)-Ru(1)-C(12)	90.92(12)	Ru(2)-S-C(1)	104.99(10)
C(11´)-Ru(1)-C(12)	90.92(12)	Ru(2´)-S-C(1)	104.99(10)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(2´)	59.123(7)	Ru(1)-N(1)-C(1)	122.59(24)
Ru(1)-Ru(2)-S	80.581(21)	Ru(1)-N(1)-C(2)	119.63(23)
Ru(1)-Ru(2)-C(21)	86.70(10)	C(1)-N(1)-C(2)	117.8(3)
Ru(1)-Ru(2)-C(22)	170.38(10)	C(1)-N(2)-C(6)	126.1(3)

Tab. 6 (Fortsetzung)

Ru(1)-Ru(2)-C(23)	90.36(10)	S-C(1)-N(1)	120.1(3)
Ru(1)-Ru(2)-H(Ru)	83.6(19)	S-C(1)-N(2)	115.6(3)
Ru(2´)-Ru(2)-S	53.921(13)	N(1)-C(1)-N(2)	124.2(3)
Ru(2´)-Ru(2)-C(21)	134.44(9)	Ru(2)-H(Ru)-Ru(2´)	103(3)
Ru(2´)-Ru(2)-C(22)	111.35(10)		

[a] Symmetrieoperation (´): x, ½ - y, z.

Die Metallatome des Clusters **17** (Abb. 10, Tab. 6) bilden ein annähernd gleichschenkeliges Dreieck, dessen Metall-Metallabstände alle kürzer [Ru(1)-Ru(2) = Ru(1)-Ru(2´): 2.7690(4) Å, Ru(2)-Ru(2´): 2.8421(5) Å] als die in $Ru_3(CO)_{12}$[80] (D_{3h}-Symmetrie, Ru-Ru: 2.854 Å] sind. Der Thioureatoligand sitzt senkrecht auf diesem Metallgerüst. Die Struktur des Clusters läßt sich der Punktgruppe C_s zuordnen, wobei in der Spiegelebene das sp^2-hybridisierte N-C-N-System [Winkel N(1)-C(1)-N(2): 124.2(3) °] des Liganden und die daran gebundenen Atome liegen. Die C-N-Abstände sprechen für einen partiellen Doppelbindungscharakter; der Abstand C(1)-N(2) [1.354(3) Å] ist deutlich länger als der des terminal an den Cluster gebundenen Atoms N(1) zu C(1) [1.291(5) Å]. Das Schwefelatom des Thioureatoliganden in **17** ist μ_2-verbrückend an zwei Rutheniumatome gebunden; die C-S-Bindung entspricht mit 1.776(4) Å einer Einfachbindung. Dem Clustergerüst von **17** werden durch den Liganden fünf Elektronen zur Verfügung gestellt. Ein sechstes Elektron wird durch den μ_2-verbrückenden Hydridliganden beigesteuert, der die schwefelgebundenen Atome Ru(2) und Ru(2´) in **17** überbrückt. Jedes Rutheniumatom hat darüber hinaus drei Carbonyle, deren Bindungsabstände keine Besonderheiten aufweisen. Die 18-Valenzelektronen-Regel ist für alle Rutheniumatome erfüllt.

3.3 Zur Frage des Reaktionsverlaufs

Bei der Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Thioharnstoffen, die sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten tragen, werden Cluster des Typs $HRu_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}NR^1CSNHR^2)$ gefunden. Auch andere Liganden der Form μ_3-X-C(R)-Y (X = NR', O, S; Y = NR'',S) können an dreikernige Rutheniumcluster dieses Typs koordinieren. Als solche „Henkel"-Liganden kommen neben Mercaptobenzothiazol[81], 2-Thiopyridinen[82], 2-Aminopyridinen[83,84], 1*H* - Pyrrolo[2,3-b]-pyridin[85],Hydrazinen[86], Hydrazonen[86] und Hydraziden[87] auch Kohlensäurederivate wie Isoharnstoffe[87], Carbamate[87] und Guanidine[87] in dreikernigen Rutheniumclustern vor.

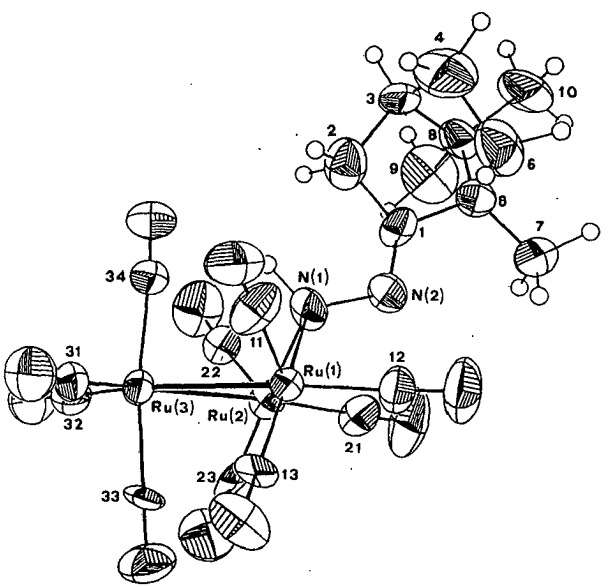


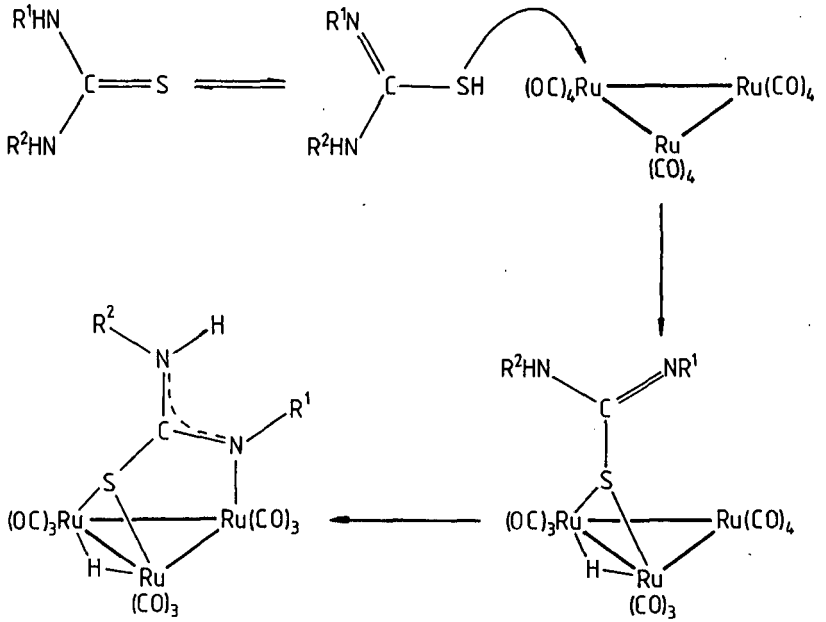
Abb. 11: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_{10}[\mu_2\text{-}(R)\text{-}NHN{=}\overline{CCH_2CHCMe_2CH_2CH_2CMe}]$[88]

Die Isolierung eines Zwischenproduktes gelang bisher jedoch erst in einem Fall: Aus der Umsetzung von Campherhydrazon mit $Ru_3(CO)_{12}$ konnte neben dem erwarteten Produkt $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}(R)\text{-NHN=}\overline{CCH_2CHCMe_2CH_2CH_2C}Me]$ noch der Cluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_{10}[\mu_2\text{-}(R)\text{-NHN=}\overline{CCH_2CHCMe_2CH_2CH_2C}Me]$ isoliert werden, der spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch (Abb. 11) charakterisiert wurde[88]. In dieser Verbindung ist eine N-H-Bindung des Hydrazons oxidativ an das Metallgerüst addiert worden; sowohl das Stickstoffatom als auch das Wasserstoffatom überbrücken eine Kante des Rutheniumdreiecks. Durch Erhitzen in Cyclohexan läßt sich die Koordination auch des zweiten Stickstoffatoms an das verbleibende Rutheniumatom unter Eliminierung eines Carbonyls erzwingen.

Für die Reaktion der Thioharnstoffe mit $Ru_3(CO)_{12}$ wird derselbe Mechanismus postuliert (Abb. 12). Danach reagiert die Thiolform des Thioharnstoffs unter oxidativer Addition der S-H-Bindung mit dem Rutheniumcluster. Die Reaktion von Thiolen mit Dodecacarbonyltriruthenium erfolgt schon unter sehr milden Bedingungen[83]; die bereits bei Raumtemperatur verlaufenden Umsetzungen der Thioharnstoffe finden so ihre Erklärung. Der intermediär gebildete Thiolatocluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_{10}[\mu_2\text{-SC(NR}^1)(NHR^2)]$ reagiert dann sofort ab. Unter Koordination des Iminostickstoffatoms über dessen freies Elektronenpaar an das dritte Rutheniumatom bildet sich der Henkelligand aus, wobei ein CO-Ligand abgespalten wird.

Der Verbindungstyp $(\mu_2\text{-H})M_3(CO)_9(\mu_3\text{-NRCSNHR})$ ist aus der Osmiumchemie bereits bekannt: Der cyclische Thioharnstoff 2-Imidazolidinthion reagiert mit $Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2$ zunächst zu $(\mu_2\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu_2\text{-SCN}_2C_2H_5)$, welches durch Reaktion mit Trimethylaminoxid zu $(\mu_2\text{-H})Os_3(CO)_9(\mu_3\text{-SCN}_2C_2H_5)$ decarbonyliert[89]. Auch in diesem Beispiel reagiert zunächst die Thiolform des Thioharnstoffs mit



(14 - 17)

Abb. 12: Möglicher Reaktionsmechanismus bei der Bildung von $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}NR^1CSNHR^2)$ **(14 - 17)**

dem durch Acetonitril aktivierten Osmiumcluster. Die Ausbeuten beider Verbindungen werden allerdings als sehr gering angegeben[89], und so wurden bis jetzt keine weiteren thioharnstoffhaltigen Osmiumcluster hergestellt.

4 Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Harnstoff sowie mit dessen Derivaten: N-H-Aktivierung von Harnstoffen[90]

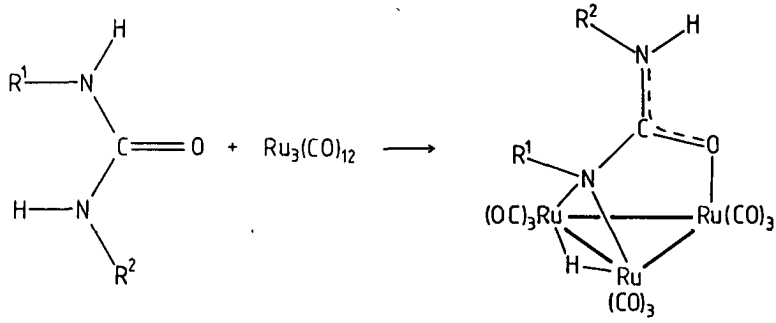
Formal können Thioharnstaffe durch den Ersatz des Sauerstoff- durch ein Schwefelatom von den Harnstoffen abgeleitet werden. Harnstoffe sind in der Natur weit verbreitet[91] und fanden schon früh das Interesse des Chemikers. *Wöhler* gelang im Jahre 1828 mit der nach ihm benannten Harnstaffsynthese zum ersten Mal die künstliche Herstellung eines Produktes natürlicher Herkunft, indem er eine wäßrige Lösung von Ammoniumcyanat eindampfte und Harnstoff erhielt[92].

Obwohl Harnstoff und seine Derivate bereitwillig Komplexe insbesonders mit kationischen Metallverbindungen bilden[93], wurden Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen bisher kaum publiziert[94,95]. Als erstes Beispiel für die Reaktion mit einem Übergangsmetallcluster ist die Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit N-Formyl-N,N'-dimethylharnstoff[96] bekannt[97]. Aus dieser Reaktion kann ein Komplex isoliert werden, der als $(\mu_2\text{-}HRu_3(CO)_8(CONMeCONHMe)$ bezeichnet wurde; die Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung stand nach aus[97]. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nun, die Reaktion auch auf Harnstoff und verschiedene Derivate auszuweiten. Durch eine Röntgenstrukturanalyse kannte die Konstitution der Verbindungen zweifelsfrei aufgeklärt werden.

4.1 Isolierung und Charakterisierung der Cluster $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCONHR^2)$ (18: $R^1 = R^2 = H$, 19: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, 20: $R^1 = R^2 = Me$)

Die Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium mit Harnstoffen gelingt

im Gegensatz zu der mit Thioharnstoffen nicht mehr bei Raumtemperatur, sondern nur unter thermischer Aktivierung. Durch Zugabe von Katalysatoren wie Benzophenon[98,99] oder Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid[100] läßt sich die Reaktionsdauer verringern und die Produktausbeute teilweise steigern. Nach der dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung werden Cluster des Typs $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCONHR^2)$ erhalten:



(18 - 20)

Der Cluster **18** wird nach der Aufarbeitung als brauner Feststoff erhalten, der sich nur in polaren Lösungsmitteln gut löst. Er ist recht instabil und kann auch unter Stickstoff nicht über längere Zeit aufbewahrt werden. Mit Einführung von Substituenten in die Aminogruppen des Harnstoffs geht eine Farbänderung der resultierenden Cluster einher. Daneben nehmen Stabilität, Kristallinität und Löslichkeit zu. So kann das orangefarbene, in Nadelform kristallisierende N,N'-Dimethylderivat **20** schon in Cyclohexan gelöst werden. Obwohl das zur Reaktion verwendete Lösungsmittel THF nach Reaktionsende abgezogen wird, liegen nach der in Dichlormethan-Cyclohexan durchgeführten dünnschichtchromatographischen Trennung **18** und **19** als THF-Addukte vor. Das THF wird in den ^{1}H-NMR-Spektren und in den Elementaranalysen der Komplexe

Tab. 7: IR - und ^{1}H-NMR-Daten von **18 - 20**[90]

	IR / cm^{-1}			^{1}H-NMR[c]
	υ(CO)[a]	υ(NH)[b]	υ(CO)[b]	
18	2081m, 2054vs, 2032vs, 2003vs, 1994s, 1970w	3288m, 3219m, 3162m	1637m	6.99 (s,br,1H,N*H*), 6.80 (s,br, 1H,N*H*), 5.77 (s,br,1H,N*H*), -11.62 (s,1H,Ru_2H)[d]
19	2085w, 2053vs, 2036s 2004vs, 1993s, 1970w	3339m 3244m 3174m	1625s	9.10 (s,br,N*H*), 7.30 (m,5H, C_6H_5), 5.79(s,br,1H,N*H*), -11.52 (s,1H,Ru_2H)[d]
20	2084m, 2052vs, 2035vs, 2002vs, 1990s, 1970vw	3468m	1591s	5.09 (s,br,1H,N*H*), 2.86 (s,3H, CH_3), 2.67 (d,3H,J_{HH} = 4.8 Hz, CH_3), -10.84 (s,1H,Ru_2H)[e]

[a] in Cyclohexan, [b] KBr-Preßling, [c] δ / ppm, [d] 400 MHz, in D_6-Aceton, [e] 200 MHz, in $CDCl_3$.

und im unten besprochenen Fall von **21** auch röntgenographisch nachgewiesen.

Die harnstoffhaltigen Rutheniumcluster **18 - 20** weisen im Carbonylbereich des IR-Spektrums ein ganz ähnliches Absorptionsmuster wie die thioharnstoffhaltigen Cluster **14 - 17** auf (Tab. 7). Dies deutet auf ein aus drei $Ru(CO)_3$-Einheiten bestehendes dreieckiges Clustergerüst hin. Im Feststoffspektrum werden für jede N-H-Gruppe eine υ(NH)-Schwingung und für jede NH_2-Gruppe drei Schwingungen beobachtet. Die υ(CO)-Banden der Harnstoffliganden finden sich bei jeweils kleineren Wellenzahlen als bei den nicht

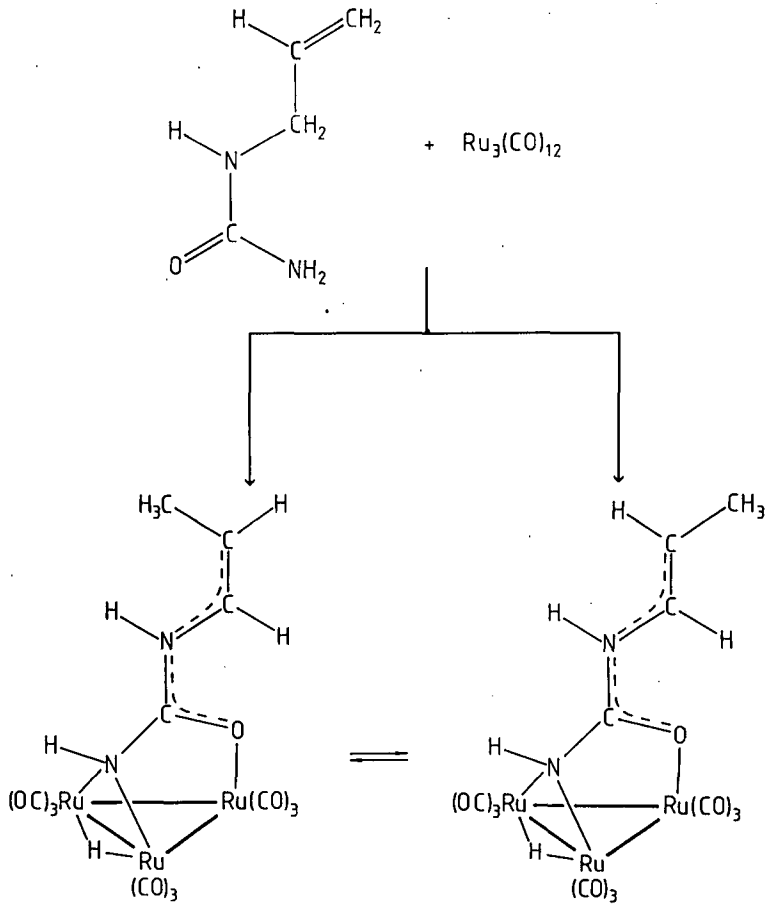
koordinierten Harnstoffen.

Im ^{1}H-NMR-Spektren von **18** wird für jedes der drei N-H-Protonen ein Signal beobachtet. Dabei sind die Signale bei 6.99 ppm und bei 6.80 ppm der NH_2-Gruppe zuzuordnen; sie sind gegenüber der rutheniumgebundenen NH-Gruppe (5.77 ppm) tieffeldverschoben. In **19** werden neben den Signalen der Phenylgruppe noch die zweier N-H-Protonen registriert. In Analogie zu **18** wird das bei tiefem Feld auftretende Signal dem Proton der NHPh-Gruppe und das bei höherem Feld gemessene Signal der NH-Gruppe zugeordnet. In **20** werden die erwarteten Signale gefunden: Für die NMe-Gruppe tritt ein Singulett auf, während die Methylprotonen der HNMe-Gruppe durch Kopplung mit dem Aminoproton zu einem Dublett aufgespalten sind.

Auch aus der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit N-Formyl-N,N'-dimethylharnstoff[96] in siedendem Toluol ist **20** zugänglich[97]. Dabei reagiert offenbar nicht der Formylharnstoff, sondern dessen decarbonyliertes Folgeprodukt N,N'-Dimethylharnstoff zu **20** ab.

4.2 Isomerisierung der allylischen Doppelbindung von N-Allylharnstoff bei der Reaktion mit $Ru_3(CO)_{12}$: Isolierung und Charakterisierung der cis- und trans-Isomere von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHCH}_3)$ (21)[79]

Aus der Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium mit N-Allylthioharnstoff in siedendem THF werden dünnschichtchromatographisch zwei orangefarbene Produkte isoliert; anstelle des erwarteten Komplexes $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH}_2\text{CH=CH}_2)$ werden das cis- und das trans-Isomere der Cluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHCH}_3)$ (*cis*-**21** und *trans*-**21**) gefunden:



Die IR-Spektren des cis- und des trans-Isomeren von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHCH}_3)$ unterscheiden sich nicht (Tab. 8). Beide Verbindungen weisen im Carbonylbereich des Spektrums das typische Absorptionsmuster einer μ_3-überbrückten dreieckigen $Ru_3(CO)_9$-Einheit auf. Anstelle der erwarteten

drei Absorptionen bei kleineren Wellenzahlen wird in **21** aber nur eine sehr starke Absorption bei 2001 cm^{-1} registriert. Diese Entartung von drei Absorptionen wird auch in den IR-Spektren der Cluster **14** - **17** beobachtet, wenn anstelle von Cyclohexan ein polareres Lösungsmittel wie THF oder CH_2Cl_2 zur Messung verwendet wird.

Im Gegensatz zu den Infrarotspektren zeigen die ^{1}H-NMR-Spektren deutliche Unterschiede zwischen den beiden Isomeren. Die chemische Verschie-

*Tab. 8: IR- und ^{1}H-NMR-Spektren von cis-***21** *und von trans-***21**[79,90]

		cis-**21**	*trans*-**21**
IR / cm^{-1}	υ(CO)[a]	2084s, 2051vs, 2034vs, 2001vs	
	υ(NH)[b]	3443m, 3289m	
	υ(CO)[b]	1618s	
^{1}H-NMR[c,d]	*H*(N2)	7.25 (d,br, $J_{H(N2)-H2}$ = 10.4Hz)	7.10 (d,br, $J_{H(N2)-H2}$ = 10.1Hz)
	H(C2)	6.12 (m)	6.16 (m)
	H(C3)	4.83 (d,q, $J_{H(C3)-H(C2)}$ = 7.8Hz, $J_{H(C3)-CH_3}$ = 7.1Hz)	5.06 (d,q, $J_{H(C3)-H(C2)}$ = 13.7Hz, $J_{H(C3)-CH_3}$=6.7Hz)
	H(N1)	4.11 (s,br)	3.84 (s,br)
	CH_3	1.51 (d, $J_{H(C3)-CH_3}$ = 7.1Hz)	1.59 (d, $J_{H(C3)-CH_3}$=6.7Hz)
	Ru_2H	- 11.48 (s)	- 11.53 (s)

[a] in Cyclohexan, [b] als KBr-Preßling, [c] 200 MHz, δ / ppm, in $CDCl_3$,

[d] wo nötig wurden die Bezeichnungen aus Abb. 14 übernommen.

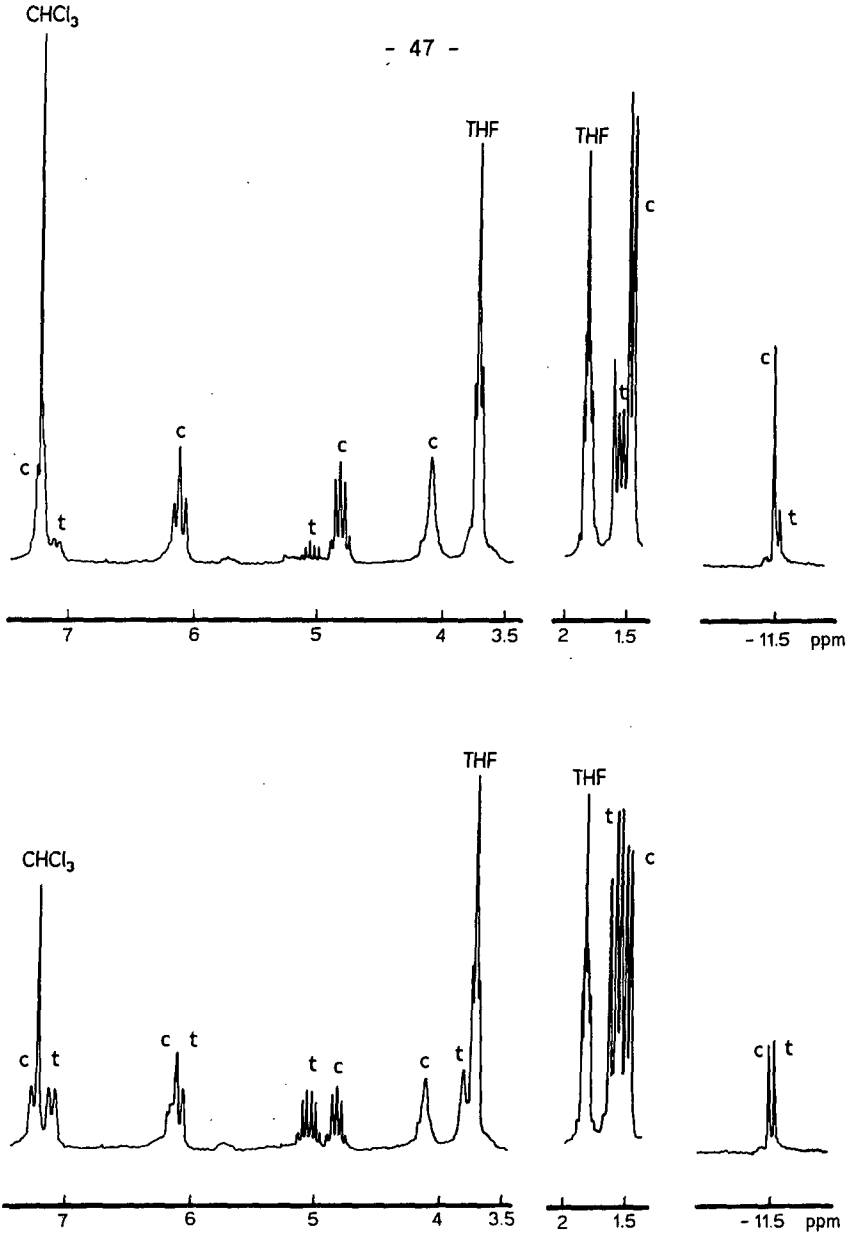


*Abb. 13: ^{1}H-NMR-spektroskopische Überwachung der Isomerisierung von cis-***21**

(oben: nach 5 min, unten: nach 2 h) bei Raumtemperatur in $CDCl_3$

bung ist für jede Sorte Protonen des cis-Isomers verschieden von der des trans-Isomers. In einem 1 : 1-Gemisch beider Isomeren scheinen daher alle Signale doppelt vorzuliegen. Dabei werden die Signale der an die Methylvinylgruppe gebundenen NH-Gruppe jeweils in Dubletts aufgespalten. Innerhalb der Methylvinylgruppe werden die erwarteten Signale gefunden; die Koppelungskonstante $J_{H(C2)-H(C3)}$ für das trans-Isomer ist mit 13.7 Hz größer als die für das cis-Isomer, die 7.8 Hz beträgt. Die cis- und trans-Formen von **21** unterscheiden sich selbst in der chemischen Verschiebung der Hydridsignale.

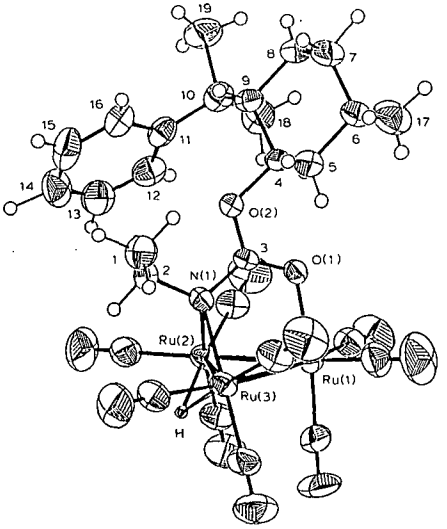
Die Messung der ^{1}H-NMR-Spektren der reinen Isomere muß innerhalb kürzester Zeit erfolgen. Obwohl die Isomere bei der dünnschichtchromatographischen Isolierung als getrennte Zonen vorliegen, setzt in Lösung sofort eine cis-trans-Isomerisierung ein. Sie beginnt schon bei der Eluierung der Produkte aus den Zonen; daher kann das Isomer *cis*-**21** nur durch Kristallisation aus dem Isomerengemisch rein erhalten werden. Das im oberen Teil von Abb. 13 abgebildete ^{1}H-NMR-Spektrum von *cis*-$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHCH}_3)$ (*cis*-**21**) wurde unmittelbar nach dem Auflösen von Kristallen in $CDCl_3$ aufgenommen; trotzdem sind schon geringe Spuren des trans-Isomes in Lösung vorhanden. Innerhalb von zwei Stunden ist das Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-**21** in Lösung vollständig erreicht; das Spektrum der im Gleichgewicht befindlichen Lösung ist im unteren Teil von Abb. 13 angegeben. Bei Raumtemperatur liegt *trans*-**21** in Lösung geringfügig im Überschuß vor.

Der 2-Methylvinylsubstituent in **21** ist durch eine Doppelbindungsisomerie aus dem Allylrest des in die Reaktion eingesetzten N-Allylharnstoff hervorgegangen. Es konnte nicht geklärt werden, ob diese Isomerisierung vor oder nach der Koordination an den Rutheniumcluster stattfindet. Möglicherweise wird sie durch $Ru_3(CO)_{12}$ katalysiert; solche durch Dodecacarbonyltriruthenium-

carbonyl katalysierten Doppelbindungsisomerisierungen von Olefinen sind bekannt. So kann die Isomerisierung von 1-Penten zu 2-Penten und zu 3-Penten durch $Ru_3(CO)_{12}$ katalysiert werden[101].

4.3 Molekülstruktur von *cis*-$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHCH}_3)$ (*cis*-21)

Die Koordination der Harnstoffliganden an das Metallgerüst des Clusters erfolgt über zwei Donoratome. Eines davon ist an zwei Rutheniumatome koordiniert, das andere an das dritte Ruthenimatom. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten: zum einen könnte das Sauerstoffatom des Harnstoffliganden μ_2-verbrückend und ein Stickstoffatom terminal koordiniert vorliegen; diese Bindungsweise wird bei den schwefelanalogen thioharnstoffhaltigen Clustern **17** - **21** realisiert. Dagegen wird beim carbamatoüberbrückten Cluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(1R, 2S, 5R)\text{-EtNCOOC}_{16}H_{23}]$ die μ_2-verbrückende Koordination des Stickstoffatoms gefunden[87]:



Auch die schon bei Raumtemperatur verlaufende Doppelbindungsisomerisierung in **21** kann letztlich auf die Bindungsverhältnisse im Molekül zurückgeführt werden. Daher wurde eine Röntgenstrukturanalyse von *cis*-**21** durchgeführt. Der dafür notwendige Einkristall wurde aus einer Lösung des

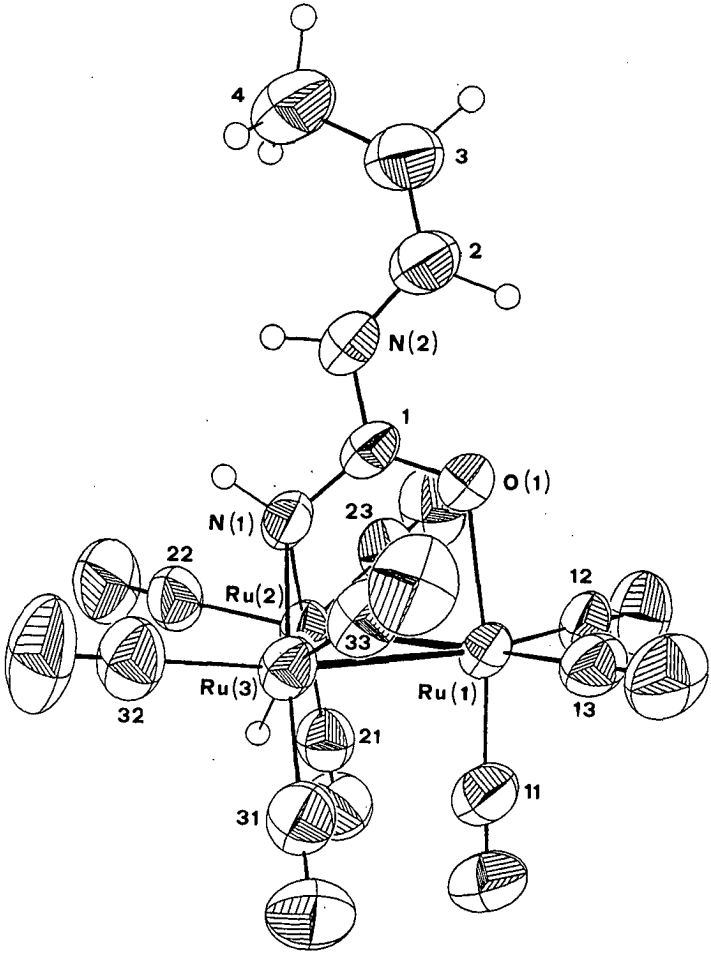


Abb. 14: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

cis-(μ_2-H)$Ru_3(CO)_9$(μ_3-η^2-HNCONHCH=$CHCH_3$) (*cis*-**21**)[79,90]

Tab. 9: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in

cis-(μ_2-H)$Ru_3(CO)_9$(μ_3-η^2-HNCONHCH=$CHCH_3$) (*cis*-**21**)[79,90]

Ru(1)-Ru(2)	2.7497(4)	Ru(3)-N(1)	2.164(3)
Ru(1)-Ru(3)	2.7485(4)	Ru(3)-C(31)	1.872(5)
Ru(1)-O(1)	2.167(3)	Ru(3)-C(32)	1.971(5)
Ru(1)-C(11)	1.857(5)	Ru(3)-C(33)	1.889(5)
Ru(1)-C(12)	1.924(5)	Ru(3)-H(Ru)	1.9311(3)
Ru(1)-C(13)	1.921(4)	O(1)-C(1)	1.255(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.7660(4)	N(1)-C(1)	1.375(5)
Ru(2)-N(1)	2.146(3)	N(2)-C(1)	1.349(5)
Ru(2)-C(21)	1.880(5)	N(2)-C(2)	1.378(6)
Ru(2)-C(22)	1.962(5)	C(2)-C(3)	1.311(7)
Ru(2)-C(23)	1.892(4)	C(3)-C(4)	1.500(8)
Ru(2)-H(Ru)	1.8020(3)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.408(11)	C(22)-Ru(2)-H(Ru)	95.69(15)
Ru(2)-Ru(1)-O(1)	84.05(7)	C(23)-Ru(2)-H(Ru)	161.43(15)
Ru(2)-Ru(1)-C(11)	90.34(15)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.817(11)
Ru(2)-Ru(1)-C(12)	100.47(12)	Ru(1)-Ru(3)-N(1)	74.14(8)
Ru(2)-Ru(1)-C(13)	161.85(14)	Ru(1)-Ru(3)-C(31)	96.40(15)
Ru(3)-Ru(1)-O(1)	83.32(7)	Ru(1)-Ru(3)-C(32)	169.06(16)
Ru(3)-Ru(1)-C(11)	90.63(15)	Ru(1)-Ru(3)-C(33)	83.99(14)
Ru(3)-Ru(1)-C(12)	160.60(12)	Ru(1)-Ru(3)-H(Ru)	80.714(12)
Ru(3)-Ru(1)-C(13)	101.69(14)	Ru(2)-Ru(3)-N(1)	49.80(9)
O(1)-Ru(1)-C(11)	173.24(17)	Ru(2)-Ru(3)-C(31)	115.90(16)
O(1)-Ru(1)-C(12)	91.87(15)	Ru(2)-Ru(3)-C(32)	111.24(17)
O(1)-Ru(1)-C(13)	91.18(15)	Ru(2)-Ru(3)-C(33)	134.95(15)
C(11)-Ru(1)-C(12)	92.87(20)	Ru(2)-Ru(3)-H(Ru)	40.422(9)
C(11)-Ru(1)-C(13)	93.01(20)	N(1)-Ru(3)-C(31)	165.41(18)
C(12)-Ru(1)-C(13)	97.18(19)	N(1)-Ru(3)-C(32)	95.30(19)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.775(11)	N(1)-Ru(3)-C(33)	97.58(18)
Ru(1)-Ru(2)-N(1)	74.36(8)	N(1)-Ru(3)-H(Ru)	86.97(9)
Ru(1)-Ru(2)-C(21)	96.04(14)	C(31)-Ru(3)-C(32)	93.37(23)
Ru(1)-Ru(2)-C(22)	168.90(17)	C(31)-Ru(3)-C(33)	92.33(23)

Tab. 9 (Fortsetzung)

Ru(1)-Ru(2)-C(23)	84.43(13)	C(31)-Ru(3)-H(Ru)	80.44(16)
Ru(1)-Ru(2)-H(Ru)	82.827(12)	C(32)-Ru(3)-C(33)	100.55(24)
Ru(3)-Ru(2)-N(1)	50.35(9)	C(32)-Ru(3)-H(Ru)	96.12(19)
Ru(3)-Ru(2)-C(21)	114.90(14)	C(33)-Ru(3)-H(Ru)	162.21(14)
Ru(3)-Ru(2)-C(22)	111.84(16)	Ru(1)-O(1)-C(1)	115.86(24)
Ru(3)-Ru(2)-C(23)	136.11(13)	Ru(2)-N(1)-Ru(3)	79.85(11)
Ru(3)-Ru(2)-H(Ru)	44.016(10)	Ru(2)-N(1)-C(1)	117.98(24)
N(1)-Ru(2)-C(21)	164.98(17)	Ru(3)-N(1)-C(1)	116.26(24)
N(1)-Ru(2)-C(22)	94.69(19)	C(1)-N(2)-C(2)	125.6(4)
N(1)-Ru(2)-C(23)	98.66(17)	O(1)-C(1)-N(1)	120.5(3)
N(1)-Ru(2)-H(Ru)	90.85(9)	O(1)-C(1)-N(2)	120.0(4)
C(21)-Ru(2)-C(22)	94.28(22)	N(1)-C(1)-N(2)	119.5(3)
C(21)-Ru(2)-C(23)	91.73(20)	N(2)-C(2)-C(3)	125.4(5)
C(21)-Ru(2)-H(Ru)	76.29(14)	C(2)-C(3)-C(4)	126.1(5)
C(22)-Ru(2)-C(23)	99.36(20)	Ru(2)-H(Ru)-Ru(3)	95.562(14)

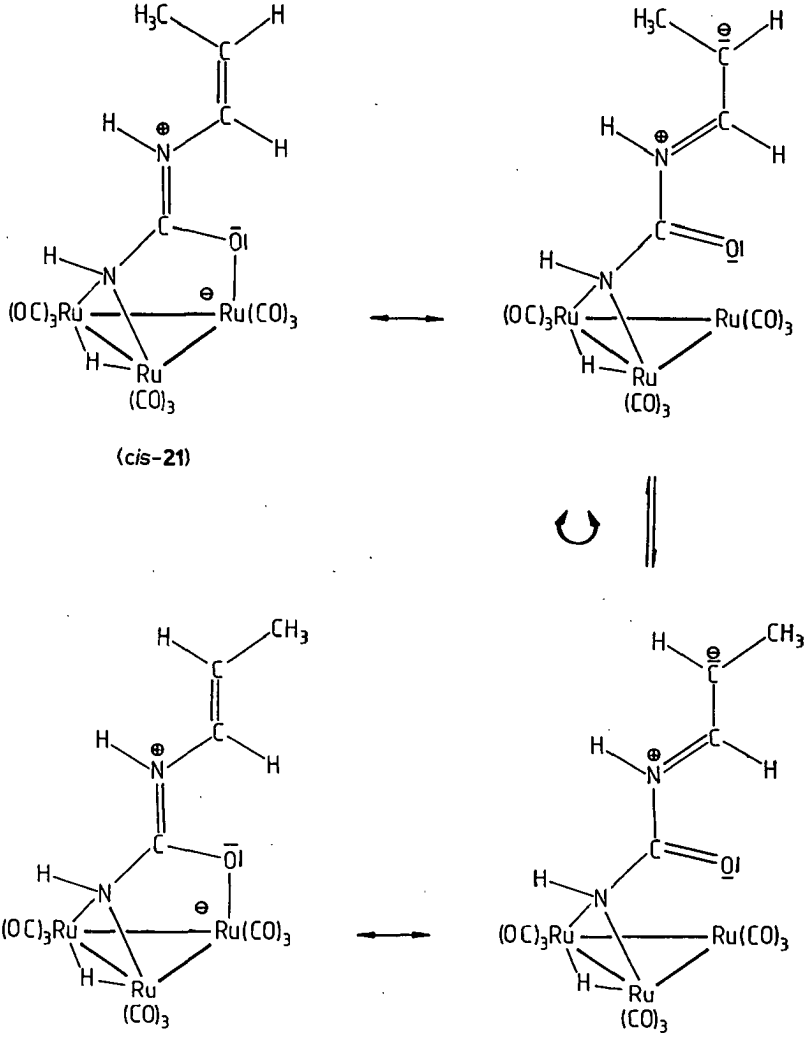
cis-trans-Gemisches von **21** in THF erhalten. Aus dieser Lösung kristallisiert selektiv das cis-Isomer aus. Als Ergebnis dieser Analyse ist die Molekülstruktur von *cis*-**21** in Abb. 14 dargestellt; wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 9 angegeben.

Die asymmetrische Einheit enthält neben einem Molekül *cis*-**21** noch ein THF-Molekül, das einer Fehlordnung im Kristall unterworfen ist. Das Clustergerüst von *cis*-**21** wird aus einem annähernd gleichseitigen Rutheniumdreieck gebildet. Die Metall-Metall-Abstände [Mittelwert 2.755(2) Å] sind gegenüber denen in $Ru_3(CO)_{12}$[80] deutlich verkürzt. Der Harnstoffligand sitzt fast senkrecht auf einer Dreiecksfläche. Das Sauerstoffatom ist an Ru(1), ein Stickstoffatom μ_2-verbrückend an Ru(2) und Ru(3) gebunden. Die Abstände Ru(1)-O(1)

[2.167(3) Å], Ru(2)-N(1) und Ru(3)-N(1) [im Mittel 2.155(2) Å] entsprechen Einfachbindungen. Innerhalb des Harnstoffliganden ist das System OCN_2 planar; C(1) ist sp^2-hybridisiert, die Bindungslängen zu den Nachbaratomen liegen zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Der 2-Methylvinyl-substituent ist cisoid angeordnet. Die Bindung N(2)-C(2) ist mit 1.378(6) Å deutlich kürzer, als es für eine Einfachbindung erwartet würde. Eine Doppelbindung im Substituenten liegt zwischen den sp^2-hybridisierten Atomen C(2) und C(3) [Bindungslänge 1.311(7) Å]. Neben den an sp^2-hybridisierte Atome gebundenen Wasserstoffatomen konnte auch der Hydridligand lokalisiert werden. Er überspannt die stickstoffgebundenen Atome Ru(2) und Ru(3).

Im planaren Vinylharnstoffliganden sind die Bindungslängen zwischen den Atomen N(1), O(1), C(1), N(2), C(2) und C(3) gegenüber den typischen Einfachbindungslängen verkürzt. Dies deutet auf die Einbeziehung der vinylischen π-Elektronen in das delokalisierte Elektronensystem des Harnstoffliganden hin. Die Delokalisierung der Elektronen ist auch die Ursache für die schon bei Raumtemperatur verlaufende cis-trans-Isomerisierung in **21**. Eine über sechs Atome verteilte Elektronenwolke läßt sich durch verschiedene mesomere Grenzstrukturen beschreiben; die in Abb 15 dargestellten mesomeren Grenzstrukturen können zur Erklärung der leichten Drehung der CHMe-Gruppe um die Achse C(2)-C(3) dienen. Entscheidend ist die labile Koordination des Harnstoff-Sauerstoffatoms an das Metallgerüst. Das Sauerstoffatom überträgt eine negative Ladung vom Liganden auf das Clustergerüst. Die Übertragung steht aber in Konkurrenz zu einem Ligand-internen Ladungsausgleich, bei dem eine zwitterionische Form des Vinylharnstoffliganden ausgebildet wird. Diese zwitterionische Form läßt eine leichte Rotation der HCMe-Gruppe um die entsprechende C-C Einfachbindung zu.

Durch die leicht verlaufende cis-trans-Isomerie läßt sich die labile Koordination des Sauerstoffatoms an das Metallgerüst indirekt nachweisen.



(*cis*-**21**)

(*trans*-**21**)

Abb. 15: Doppelbindungsisomerisierung in **21**

Diese labile Koordination bedeutet zugleich, daß eine leicht zugängliche Position in der Ligandensphäre des Metallatoms Ru(1) existiert. Diese Position kann auch durch ein anderes Molekül eingenommen werden. Nach einer Hypothese von *Lavigne* stellen Systeme wie **14** - **21** anionisch aktivierte Cluster dar[102]. Sie weisen nach *Lavigne* ein den halogenierten Rutheniumclustern vergleichbares katalytisches Potential[100] auf, sind aber dank aber der Fixierung der anionischen Funktion am Cluster stabiler und daher für die Clusterkatalyse prädestiniert[102].

Die Ausbildung der Stickstoffbrücke über der Ru-Ru-Bindung zeigt, daß Im Unterschied zu den Thioharnstoffen die Harnstoffe offenbar nicht in ihrer Enolform mit $Ru_3(CO)_{12}$ reagieren. Vielmehr scheint zunächst eine N-H-Gruppe an den Cluster gebunden zu werden, die intermediären Cluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_{10}(\mu_2\text{-}R^1NCONHR^2)$ reagieren dann sofort unter CO-Eliminierung mit dem freien Elektronenpaar der Sauerstoffatome zu den isolierbaren Produkten $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_{10}(\mu_2\text{-}R^1NCONHR^2)$ ab. Dieser Mechanismus steht im Einklang mit dem der Fixierung von Hydrazonen auf Rutheniumclustern, wo ein Intermediat dieses Typs isoliert werden konnte[88].

4.4 Hydrolyse von N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff bei der Reaktion mit $Ru_3(CO)_{12}$[79]

Die Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Bis(trimethylsilyl)harnstoff verläuft unter Erwärmen in THF. Nach der dünnschichtchromatographischen Isolierung wird der Komplex nicht als das erwartete $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2Me_3SiNHCO\text{-}NHSiMe_3)$, sondern als **18** identifiziert.

Bis(trimethylsilyl)harnstoff wird in der organischen Chemie als Silylierungsmittel für Alkohole und Carbonsäuren verwendet[103]. Nach der Silylierung wird Harnstoff als Nebenprodukt erhalten[103]. Die hydrolytische Abspaltung von $HOSiMe_3$ im Verlauf der Reaktion oder der dünnschichtchromatographischen Isolierung scheint die Ursache für die Bildung von **18** zu sein.

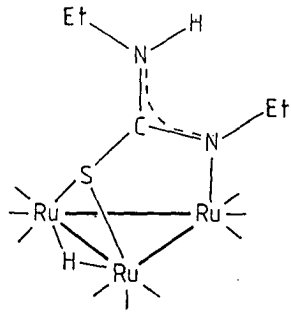
5 Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit N,N´-Diethylthioharnstoff und N,N'-Diisopropylthioharnstoff[104]: C-S-Aktivierung von Thioharnstoffen

Die Reaktionen von Dodecacarbonyltriruthenium mit $SC(NHEt)_2$ und $SC(NH^iPr)_2$ verlaufen nicht mehr bei Raumtemperatur. Bei nur leicht zunehmender Größe der Alkylsubstituenten des Thioharnstoffs wird ein drastisch geändertes Reaktionsverhalten beobachtet. Die Bildung der zuvor beschriebenen Verbindungen des Typs $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCSNHR^2)$ tritt immer mehr in den Hintergrund zugunsten der von vierkernigen Rutheniumclustern.

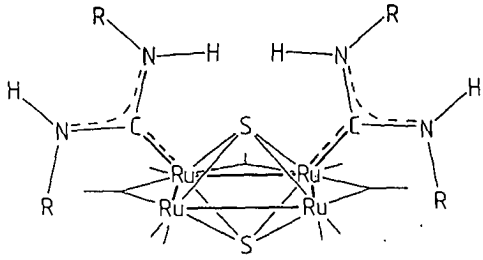
5.1 Isolierung und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ (22), $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[C(NHR)_2]_2$ (23: R = Et, 25: R = ^{i}Pr), $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})_2[C(NHR)_2]$ (24: R = Et, 26: R = ^{i}Pr) und $Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-CO})(\mu_4\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-EtNCNHEt})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ (27)

Beim Erhitzen einer THF-Lösung von $Ru_3(CO)_{12}$ in Gegenwart von N,N'-Dimethylthioharnstoff oder von N,N'-Diisopropylthioharnstoff tritt unter leichter Gasentwicklung Rotfärbung auf. Nach Reaktionsende werden die Produktgemische dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet. Als Hauptprodukte werden die neuen Cluster **22** - **26** isoliert (Abb. 16); Cluster **27** konnte als einziges der in Spuren anfallenden Nebenprodukte charakterisiert werden.

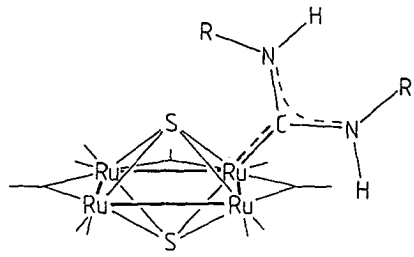
Das IR-Spektrum von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ (**22**) zeigt das für die $Ru_3(CO)_9$-Einheit typische Muster der ν(CO)-Schwingungen (Tab. 10). Im ^{1}H-NMR-Spektrum gibt **22** Anlaß zu den für die NEtCSNHEt-Einheit charakteristischen Resonanzen; daneben tritt bei -13.18 ppm das Signal des Hydridliganden auf.



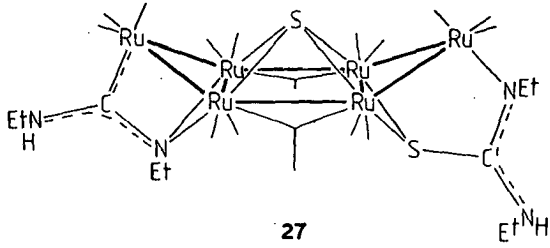
22



23: R = Et, **25**: R = ^{i}Pr



24: R = Et, **26**: R = ^{i}Pr



27

Abb. 16: Isolierte Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit N,N'-Diethylthioharnstoff (R = Et) und N,N'-Diisopropylthioharnstoff (R = ^{i}Pr)

Ganz unterschiedlich präsentieren sich die IR-Spektren der Cluster **23 - 26** (Tab. 10, Abb. 17). Zusätzlich zu den Absorptionen terminaler Carbonylliganden treten auch solche Banden auf, die für μ_2-verbrückende Carbonylliganden typisch sind. Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen für alle Verbindungen nur

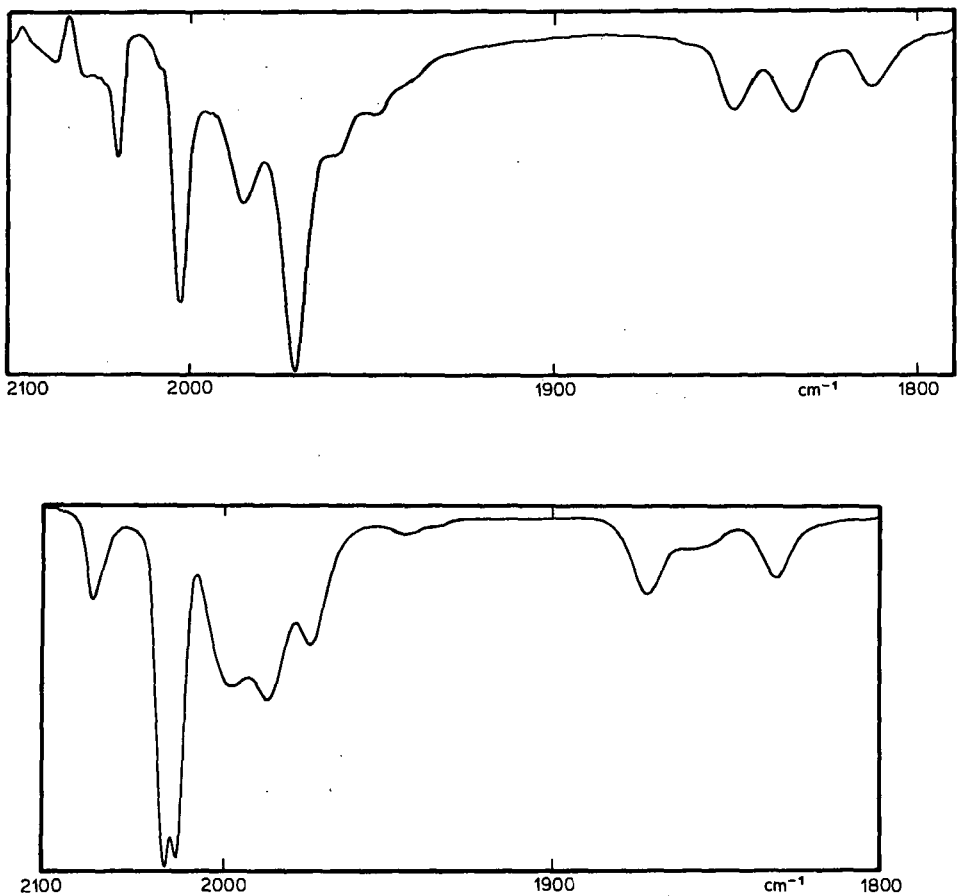


Abb. 17: IR-Lösungsspektren von $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]_2$ **(25)** *(oben) und $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]$* **(26)** *(unten)*

Tab. 10: IR- und ^{1}H-NMR-Daten von **22** *-* **27** [104]

	IR / cm^{-1}			^{1}H-NMR[c]
	υ(CO)[a]	υ(NH)[b]	υ(NCN)[b]	
22	2082w, 2052vs, 2031vs, 2004vs, 1992s	3427m	1596m	4.52 (s,br,1H,N*H*), 3.53 (d,q,2H, CH_2,J = 6.9Hz), 3.22 (q,2H,CH_2, J = 7.3Hz), 1.21 (t,3H,CH_3,J = 6.9 Hz), 1.05 (t,3H,CH_3,J = 7.3Hz), - 13.18 (s,1H,Ru_2H)
23	2076vw, 2040m, 2034w, 2007vs, 1986s, 1972vs, 1950m, 1852m, 1836m, 1814m	3428w, 3370w	1554w, 1506w	5.71 (br,2H,2 N*H*), 4.54 (br,2H, 2 N*H*), 3.94 (br,4H,2 CH_2), 3.02 (br,4H,2 CH_2), 1.41 - 0.86 (m, 12H,4 CH_3)
24	2074w, 2046vw, 2033vs, 2028vs,sh, 1997s,sh, 1990s, 1977m, 1952vw, 1865w, 1847vw, 1829w	3453w, 3378w	1549w, 1493w	5.66 (br,1H,N*H*), 5.15 (br,1H,N*H*) 3.99 (br,2H,CH_2), 2.95 (br,2H, CH_2), 1.47 - 0.87 (m,6H,2 CH_3)
25[79]	2072vw, 2039m, 2006s, 1985m, 1971vs, 1960m,sh, 1940w, 1851m, 1834m, 1813m	3362w, 3348w	1548w, 1509w	5.57(br,1H,N*H*), 5.39(br,1H,N*H*), 5.15 (br,1H,N*H*), 4.81 (br,2H,C*H* + N*H*), 3.73 (br,1H,C*H*), 3.40 (br,2H,2 C*H*),1.33 (br,12H,4 CH_3) 1.06 (br,6H,2 CH_3), 0.86 (br,6H, 2 CH_3)
26[79]	2073m, 2034vs, 2026vs, 1998s, 1989s, 1977s, 1952vw, 1864m, 1852w, 1829m	3383w, 3343w	1555w, 1506w	5.56 (br,1H,N*H*), 4.45 (br,2H,N*H* + C*H*), 3.49 (br,1H,C*H*), 1.41 (br, 6H,2 CH_3), 1.24 (br,3H,CH_3), 1.04 (br,3H,CH_3)

Tab. 10 (Fortsetzung)

	IR / cm^{-1}			^{1}H-NMR[e]
	u(CO)[d]	u(NH)[b]	u(NCN)[b]	
27	2079m, 2051s, 2034vs, 2003m, 1991m, 1977m, 1854w, 1831w	3426w 3371w	1588m	3.92 (m,4H,2 CH_2), 3.63 (s,br, 2H,NH), 3.52 (q,2H,CH_2,J = 7.2 Hz), 3.45 (q,2H,CH_2,J = 7.0 Hz), 1.44 (t,3H,CH_3,J = 7.2 Hz), 1.40 (t,3H,CH_3,J = 7.3 Hz), 1.23 (t,3H, CH_3,J = 7.1 Hz), 1.16 (t,3H,CH_3, J = 7.0 Hz)

[a] in Cyclohexan, [b] als KBr-Preßling, [c] 200 MHz, δ / ppm, in $CDCl_3$, [d] in CH_2Cl_2, [e] 400 MHz, δ / ppm, in Aceton-d_6.

breite Signale für die aliphatischen und NH-Protonen im Bereich von 5.7 ppm bis 0.8 ppm. Diese Verbreiterungen sind auf die starke Behinderung der Rotation der Alkylgruppen um die C-C- und C-N-Achsen zurückzuführen. Im Hydridbereich treten keine Signale auf.

Cluster **27** ist nur in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2, Aceton oder THF löslich. Im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Verbindungen hat der Komplex im kristallinen Zustand eine schwarze Farbe, während seine Lösungen intensiv dunkelgrün gefärbt sind. Das in Dichlormethan aufgenommene IR-Spektrum von **27** (Tab. 10) zeigt neben den Absorptionen terminaler Carbonylliganden auch diejenigen von verbrückenden Carbonylen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum

werden die gut aufgelösten Resonanzsignale von vier Ethylgruppen und ein breites Signal von zwei N-H-Protonen gefunden. Im Hydridbereich sind keine Signale vorhanden.

5.2 Molekülstrukturen von $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH\,Pr)_2]_2$ (25) und $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]$ (26)

Während die aus N,N'-Diethylthioharnstoff dargestellten Cluster **23** und **24** nur mikrokristallin ausgefällt werden können, kristallisierten ihre Isopropylderivate **25** bzw. **26** leicht beim Einengen ihrer Dichlormethanlösungen aus. Mit so hergestellten Einkristallen wurden von beiden Verbindungen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die Molekülstruktur von **25** ist in den Abbildungen 18 und 19, die von **26** in Abb. 20 dargestellt. Die Tabellen 11 (**25**) und 12 (**26**) enthalten die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel der neuen Cluster.

Die Molekülstruktur von **25** zeigt eine planare, quadratische Anordnung von vier Rutheniumatomen. Drei Carbonylliganden, die in der Ebene des Quadrates liegen, überbrücken drei der vier Seiten. Die durch sie überspannten Ruthenium-Ruthenium-Bindungen sind mit 2.7183(7) - 2.7559(9) Å gegenüber der vierten, nicht verbrückten Ruthenium-Ruthenium-Bindung [2.8636(8)Å] deutlich verkürzt. Beide Seiten des Rutheniumgerüstes sind symmetrisch durch μ_4-Schwefelatome verkappt. Die Bindungen der Schwefelatome zu Ru(1) und Ru(2) [2.5282(15) - 2.5662(15) Å] sind um 11 pm länger als die zu Ru(3) und Ru(4) [2.4349(15) - 2.4565(16) Å]. Diese Unterschiede in den Bindungslängen werden durch eine höhere Elektronendichte von Ru(1) und Ru(2) verursacht, die eine Folge der an diese Atome koordinierten beiden Di(isopropylamino)-carbenliganden ist. Die Isopropylgruppen weisen eine cis-trans-Konfiguration

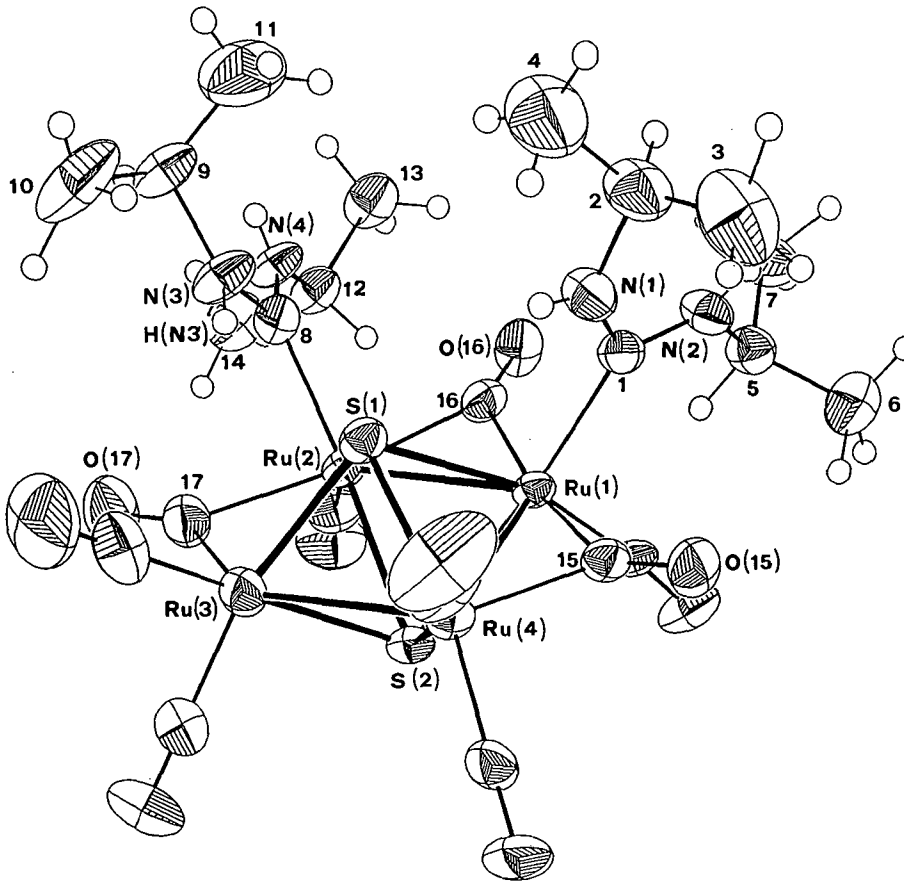


Abb. 18: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]_2$ **(25)**[79,104]

auf, wie sie auch im Festzustand des Eduktes $SC(NH^iPr)_2$ eingenommen wird. Überraschenderweise sind beide Carbenliganden zur gleichen Seite des Clustergerüstes orientiert. Darüber hinaus zeigen die Diederwinkel S(2) - Ru(1) - C(1) - N(1) (- 1.8 °) und S(2) - Ru(2) - C(8) - N(3) (- 2.4 °), daß die Carbenliganden symmetrisch in Bezug auf das Ru_4S_2-Gerüst angeordnet sind. Abbildung 18

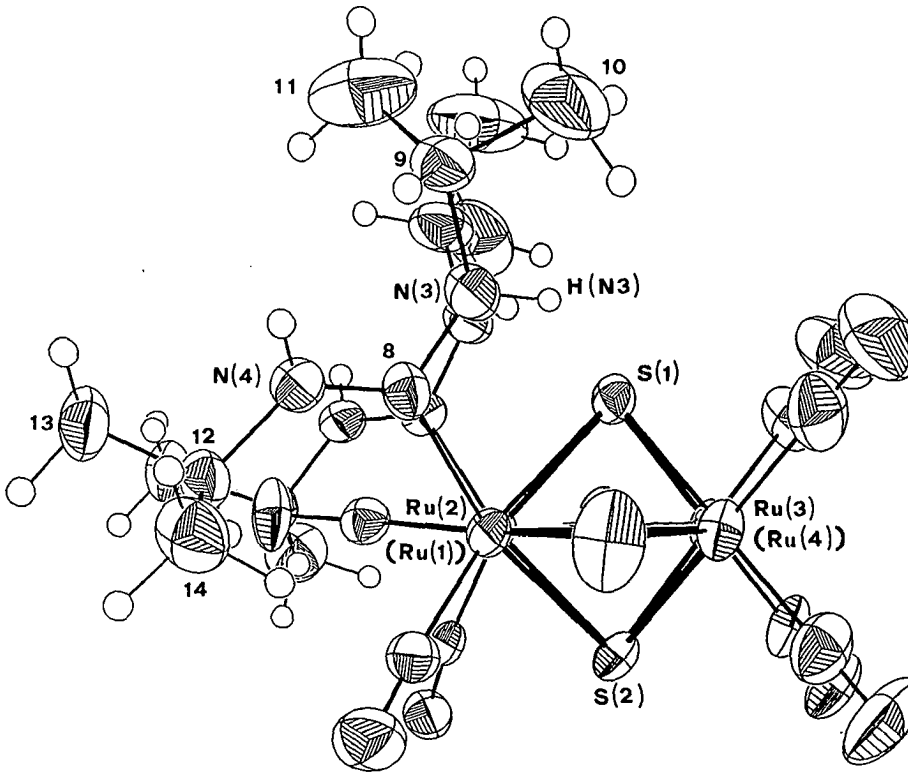


*Abb. 19: Seitenansicht von $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]_2$ (**25**)[79,104] (ORTEP-PLOT [67], 50 % Wahrscheinlichkeit)*

zeigt die annähernde Spiegelsymmetrie von **25**. Die Spiegelebene wird durch die Atome S(1), S(2) und C(16) definiert. Nur die Isopropylaminogruppen von N(1) und N(3) sind in Bezug auf die Spiegelebene verdreht. Vermutlich sind sterische Gründe für die Verdrehung verantwortlich. Diese sterische Hinderung, noch verstärkt durch die Orientierung des Carbonylliganden C(16) - O(16), verhindert die freie Drehbarkeit der Carbenliganden und erklärt so die schlechte

Tab. 11: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in

$Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]_2$ (25) [79, 104]

Ru(1)-Ru(2)	2.7183(7)	C(1)-N(1)	1.330(7)
Ru(1)-Ru(4)	2.7379(9)	C(1)-N(2)	1.340(7)
Ru(1)-S(1)	2.5662(15)	C(2)-C(3)	1.506(14)
Ru(1)-S(2)	2.5282(15)	C(2)-C(4)	1.516(13)
Ru(1)-C(1)	2.068(5)	C(2)-N(1)	1.456(8)
Ru(1)-C(15)	2.098(5)	C(5)-C(6)	1.506(9)
Ru(1)-C(16)	2.110(5)	C(5)-C(7)	1.513(9)
Ru(2)-Ru(3)	2.7559(9)	C(5)-N(2)	1.465(7)
Ru(2)-S(1)	2.5631(15)	C(8)-N(3)	1.326(7)
Ru(2)-S(2)	2.5411(13)	C(8)-N(4)	1.311(7)
Ru(2)-C(8)	2.094(5)	C(9)-C(10)	1.515(11)
Ru(2)-C(16)	2.067(5)	C(9)-C(11)	1.510(13)
Ru(2)-C(17)	2.144(6)	C(9)-N(3)	1.473(7)
Ru(3)-Ru(4)	2.8636(8)	C(12)-C(13)	1.532(9)
Ru(3)-S(1)	2.4441(15)	C(12)-C(14)	1.499(9)
Ru(3)-S(2)	2.4349(15)	C(12)-N(4)	1.471(7)
Ru(3)-C(17)	2.031(6)	C(15)-O(15)	1.165(6)
Ru(4)-S(1)	2.4384(13)	C(16)-O(16)	1.160(6)
Ru(4)-S(2)	2.4565(16)	C(17)-O(17)	1.159(7)
Ru(4)-C(15)	2.028(5)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	91.93(3)	Ru(1)-Ru(4)-S(2)	57.95(4)
Ru(2)-Ru(1)-S(1)	57.94(4)	Ru(1)-Ru(4)-C(15)	49.53(14)
Ru(2)-Ru(1)-S(2)	57.80(3)	Ru(3)-Ru(4)-S(1)	54.18(4)
Ru(2)-Ru(1)-C(1)	120.30(14)	Ru(3)-Ru(4)-S(2)	53.82(4)
Ru(2)-Ru(1)-C(16)	48.72(14)	S(1)-Ru(4)-S(2)	78.23(5)
Ru(4)-Ru(1)-S(1)	54.62(3)	Ru(1)-S(1)-Ru(2)	64.00(4)
Ru(4)-Ru(1)-S(2)	55.44(4)	Ru(1)-S(1)-Ru(3)	102.49(5)
Ru(4)-Ru(1)-C(1)	116.57(14)	Ru(1)-S(1)-Ru(4)	66.28(4)
Ru(4)-Ru(1)-C(15)	47.35(13)	Ru(2)-S(1)-Ru(3)	66.74(4)
S(1)-Ru(1)-S(2)	74.63(5)	Ru(2)-S(1)-Ru(4)	103.28(5)
S(1)-Ru(1)-C(1)	96.17(14)	Ru(3)-S(1)-Ru(4)	71.82(4)

Tab. 11 (Fortsetzung)

S(2)-Ru(1)-C(1)	170.21(14)	Ru(1)-S(2)-Ru(2)	64.85(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	91.10(3)	Ru(1)-S(2)-Ru(3)	103.87(5)
Ru(1)-Ru(2)-S(1)	58.05(4)	Ru(1)-S(2)-Ru(4)	66.62(4)
Ru(1)-Ru(2)-S(2)	57.34(4)	Ru(2)-S(2)-Ru(3)	67.22(4)
Ru(1)-Ru(2)-C(8)	120.80(14)	Ru(2)-S(2)-Ru(4)	103.41(5)
Ru(1)-Ru(2)-C(16)	50.09(13)	Ru(3)-S(2)-Ru(4)	71.66(4)
Ru(3)-Ru(2)-S(1)	54.56(3)	Ru(1)-C(1)-N(1)	115.1(4)
Ru(3)-Ru(2)-S(2)	54.55(4)	Ru(1)-C(1)-N(2)	129.5(4)
Ru(3)-Ru(2)-C(8)	113.66(14)	N(1)-C(1)-N(2)	115.4(5)
Ru(3)-Ru(2)-C(17)	46.95(16)	Ru(2)-C(8)-N(3)	113.9(3)
S(1)-Ru(2)-S(2)	74.46(4)	Ru(2)-C(8)-N(4)	129.2(4)
S(1)-Ru(2)-C(8)	93.07(14)	N(3)-C(8)-N(4)	117.0(5)
S(2)-Ru(2)-C(8)	166.34(14)	Ru(1)-C(15)-Ru(4)	83.12(19)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	88.52(3)	Ru(1)-C(15)-O(15)	138.6(4)
Ru(2)-Ru(3)-S(1)	58.70(4)	Ru(4)-C(15)-O(15)	138.3(4)
Ru(2)-Ru(3)-S(2)	58.23(3)	Ru(1)-C(16)-Ru(2)	81.19(18)
Ru(2)-Ru(3)-C(17)	50.49(16)	Ru(1)-C(16)-O(16)	137.9(4)
Ru(4)-Ru(3)-S(1)	54.00(3)	Ru(2)-C(16)-O(16)	140.9(4)
Ru(4)-Ru(3)-S(2)	54.52(4)	Ru(2)-C(17)-Ru(3)	82.56(21)
S(1)-Ru(3)-S(2)	78.54(5)	Ru(2)-C(17)-O(17)	137.5(5)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	88.45(3)	Ru(3)-C(17)-O(17)	140.0(5)
Ru(1)-Ru(4)-S(1)	59.10(3)		

Auflösung der ^{1}H-NMR-Spektren. Zusätzlich sind an Ru(1) und Ru(2) je ein und an Ru(3) und Ru(4) je zwei terminale Carbonylliganden gebunden.

Die Molekülstruktur von **26** (Abb. 20, Tab. 12) ist zu der von **25** sehr ähnlich. Sie zeigt das selbe Ru_4S_2-Gerüst und die selbe Anordnung verbrückender Carbonylliganden. Dagegen enthält **26** nur einen Di(isopropylamino)carbenliganden und dafür eine terminale Carbonylgruppe mehr als **25**. Die Bindungslängen der carbonylverbrückten Metallatome [2.7419(4) - 2.7520(4) Å] sind nicht

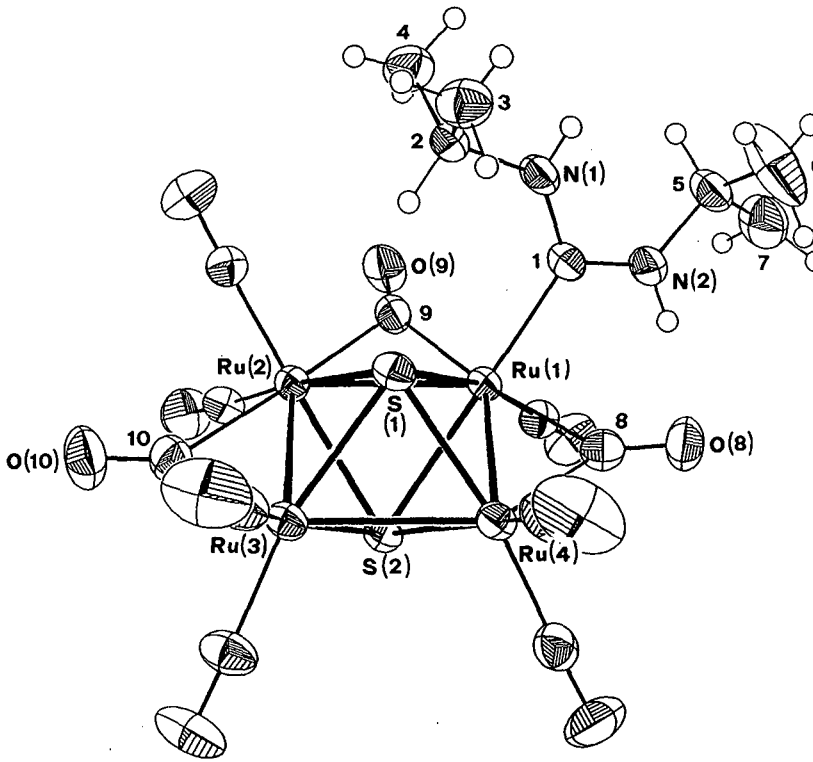


Abb. 20: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]$ **(26)** [79,104]

signifikant kürzer als der Abstand zwischen den nicht verbrückten Atomen Ru(3) und Ru(4) [2.8260(4) Å]. Die durch den Carbenliganden verursachte höhere Elektronendichte an Ru(1) wird über das gesamte Metallgerüst verteilt. Deswegen sind die Carbonylbrücken unsymmetrisch gebunden. Die Bindungslängen Ruthenium - Schwefel spiegeln die Abführung der Elektronendichte von Ru(1) [2.5599(9), 2.5688(8) Å] über Ru(2) [2.5000(9), 2.4925(9) Å] zu Ru(3)

Tab. 12: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in

$Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]$ (26) [79, 104]

Ru(1)-Ru(2)	2.7481(4)	Ru(3)-C(10)	1.978(4)
Ru(1)-Ru(4)	2.7419(4)	Ru(4)-S(1)	2.4518(9)
Ru(1)-S(1)	2.5599(9)	Ru(4)-S(2)	2.4513(9)
Ru(1)-S(2)	2.5688(8)	Ru(4)-C(8)	1.993(4)
Ru(1)-C(1)	2.099(3)	C(1)-N(1)	1.339(5)
Ru(1)-C(8)	2.172(4)	C(1)-N(2)	1.318(5)
Ru(1)-C(9)	2.016(3)	C(2)-C(3)	1.523(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.7520(4)	C(2)-C(4)	1.511(6)
Ru(2)-S(1)	2.5000(9)	C(2)-N(1)	1.465(5)
Ru(2)-S(2)	2.4925(9)	C(5)-C(6)	1.526(8)
Ru(2)-C(9)	2.179(3)	C(5)-C(7)	1.504(6)
Ru(2)-C(10)	2.245(4)	C(5)-N(2)	1.476(5)
Ru(3)-Ru(4)	2.8260(4)	C(8)-O(8)	1.164(5)
Ru(3)-S(1)	2.4519(9)	C(9)-O(9)	1.151(4)
Ru(3)-S(2)	2.4568(9)	C(10)-O(10)	1.149(5)

Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	89.533(11)	Ru(1)-Ru(4)-S(2)	58.974(21)
Ru(2)-Ru(1)-S(1)	56.064(21)	Ru(1)-Ru(4)-C(8)	51.70(11)
Ru(2)-Ru(1)-S(2)	55.788(20)	Ru(3)-Ru(4)-S(1)	54.812(21)
Ru(2)-Ru(1)-C(1)	123.90(10)	Ru(3)-Ru(4)-S(2)	54.935(21)
Ru(2)-Ru(1)-C(9)	51.68(10)	S(1)-Ru(4)-S(2)	77.86(3)
Ru(4)-Ru(1)-S(1)	54.959(21)	Ru(1)-S(1)-Ru(2)	65.778(22)
Ru(4)-Ru(1)-S(2)	54.861(20)	Ru(1)-S(1)-Ru(3)	104.35(3)
Ru(4)-Ru(1)-C(1)	121.31(10)	Ru(1)-S(1)-Ru(4)	66.298(23)
Ru(4)-Ru(1)-C(8)	46.07(10)	Ru(2)-S(1)-Ru(3)	67.516(24)
S(1)-Ru(1)-S(2)	73.84(3)	Ru(2)-S(1)-Ru(4)	102.66(3)
S(1)-Ru(1)-C(1)	102.25(9)	Ru(3)-S(1)-Ru(4)	70.38(3)
S(2)-Ru(1)-C(1)	175.60(10)	Ru(1)-S(2)-Ru(2)	65.751(22)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	92.087(11)	Ru(1)-S(2)-Ru(3)	103.95(3)
Ru(1)-Ru(2)-S(1)	58.158(21)	Ru(1)-S(2)-Ru(4)	66.164(22)
Ru(1)-Ru(2)-S(2)	58.460(20)	Ru(2)-S(2)-Ru(3)	67.562(23)
Ru(1)-Ru(2)-C(9)	46.56(9)	Ru(2)-S(2)-Ru(4)	102.89(3)

Tab. 12 (Fortsetzung)

Ru(3)-Ru(2)-S(1)	55.409(21)	Ru(3)-S(2)-Ru(4)	70.310(24)
Ru(3)-Ru(2)-S(2)	55.601(21)	Ru(1)-C(1)-N(1)	124.77(25)
Ru(3)-Ru(2)-C(10)	45.23(10)	Ru(1)-C(1)-N(2)	119.8(3)
S(1)-Ru(2)-S(2)	76.21(3)	N(1)-C(1)-N(2)	115.3(3)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	87.742(11)	Ru(1)-C(8)-Ru(4)	82.24(14)
Ru(2)-Ru(3)-S(1)	57.075(22)	Ru(1)-C(8)-O(8)	135.2(3)
Ru(2)-Ru(3)-S(2)	56.837(21)	Ru(4)-C(8)-O(8)	142.6(3)
Ru(2)-Ru(3)-C(10)	53.68(11)	Ru(1)-C(9)-Ru(2)	81.76(13)
Ru(4)-Ru(3)-S(1)	54.806(22)	Ru(1)-C(9)-O(9)	145.6(3)
Ru(4)-Ru(3)-S(2)	54.755(21)	Ru(2)-C(9)-O(9)	132.5(3)
S(1)-Ru(3)-S(2)	77.75(3)	Ru(2)-C(10)-Ru(3)	81.09(14)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	90.635(11)	Ru(2)-C(10)-O(10)	132.9(3)
Ru(1)-Ru(4)-S(1)	58.743(21)	Ru(3)-C(10)-O(10)	146.0(3)

[2.4519(9), 2.4568(9) Å] wieder. Allerdings zeigt Ru(4), das auch an Ru(1) gebunden ist, die gleichen Bindungslängen zu den Schwefelatomen [2.4518(9), 2.4513(9) Å] wie Ru(3). Wie bei **25** kann die schlechte Auflösung des ^{1}H-NMR-Spektrums von **26** durch die sterische Behinderung erklärt werden, die durch die verbrückenden Carbonylliganden verursacht wird und welche die Rotation des Carbenliganden erschweren.

Formal können die Cluster $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NHR)_2]$ (**24**: R = Et, **26**: R = ^{i}Pr) von den diaminocarbensubstituierten Clustern $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NHR)_2]_2$ (**23**: R = Et, **25**: R = ^{i}Pr) durch Ersatz eines Carben- durch einen Carbonylliganden abgeleitet werden. Während alle Versuche misslangen, diese Substitution unter Kohlenmonoxidatmosphäre zu erzwingen, gelang die Umwandlung von **25** zu **26** durch Erhitzen von **25** in Gegenwart äquimolarer Mengen von $Ru_3(CO)_{12}$[105].

Die Thermolyse von **22** in siedendem THF ergab lediglich Zersetzungsprodukte. Die Bildung von **23** und **24** verläuft daher vermutlich nicht über **22** als Zwischenstufe.

In den Clustern **23 - 26** werden dem quadratischen Ru_4-Gerüst jeweils 30 Valenzelektronen durch die Liganden zur Verfügung gestellt: Die Schwefelatome steuern je vier, die CO- und die Carbenliganden je zwei Valenzelektronen bei. Nach der 18-Elektronen-Regel benötigt ein Rutheniumcluster dieses Typs jedoch 32 Valenzelektronen. Somit ist die 18-Elektronen-Regel bei diesen Verbindungen nicht erfüllt. Der Cluster kann auch als Ru_4S_2-Oktaeder betrachtet werden, auf den sich die Wade'schen Regeln[106] anwenden lassen: Dem Gerüst stellen die Rutheniumatome 32 Elektronen, die Schwefelatome 12 Elekronen und die Carben- und Carbonylliganden 22 Elektronen zur Verfügung. Nach den Wade'schen Regeln verbleiben von den 66 Elektronen noch 14 Elektronen ($66 - 4 \times 12 - 2 \times 2 = 14$) zur Ausbildung der clusterbindenden Orbitale. Für den Oktaeder ($n = 6$) mit $n + 1$ clusterbindenden Orbitalen steht somit eine entsprechende Zahl von Elektronenpaaren zur Verfügung; die Wade'schen Regeln sind im Gegensatz zur 18-Elektronenregel erfüllt.

Die Clustergerüste der neuen Verbindungen **23 - 26** sind isoelektronisch zu dem von *Adams* et al. hergestellten carbenfreien Cluster $Ru_4(CO)_9(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)_2$[107] und seinem disubstituierten Derivat $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)_2(PMe_2Ph)_2$[107] (Abb. 21). Allerdings sind in letzterer Verbindung die Phosphinliganden diagonal und darüber hinaus transoid am Rutheniumquadrat koordiniert. Im Gegensatz dazu sind in **23** und **25** die Carbenliganden an benachbarten Metallatomen und trotz einer beträchtlichen sterischen Hinderung cisoid angeordnet. Ein Phenyl(dimethylamino)carbenhaltiges Derivat von $Ru_4(CO)_9(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)_2$[107] ist durch dessen Umsetzung mit

$W(CO)_5[C(Ph)NMe_2]$ zugänglich: In $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)_2[C(Ph)NMe_2]$[108] wurden röntgenstrukturanalytisch zwei verbrückende und ein halbverbrückender Carbonylligand gefunden. Demnach scheint der Di(isopropylamino)carbenligand ein stärkerer σ-Donor oder ein schwächerer π-Akzeptor als der Phenyl-(dimethylamino)carbenligand zu sein.

Die Anzahl von Übergangsmetallclustern mit Carbenliganden ist immer noch sehr klein[108-112]. Mit **23** und **25** gelang erstmals die Darstellung vierkerniger Übergangsmetallcluster mit zwei Diaminocarbenliganden.

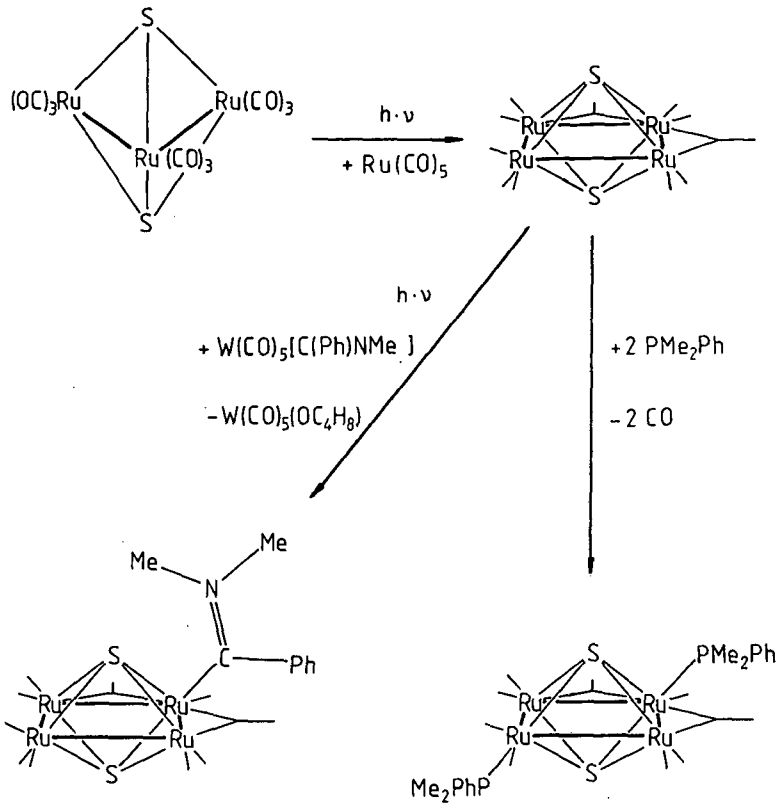


Abb. 21: $Ru_4(CO)_9(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)_2$ [107] und dessen Derivatisierung [107, 108]

5.3 Molekülstruktur von

$Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCNHEt)(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}EtNCSNHEt)$ (**27**)

Aus einer Aceton-Lösung von **27** wurden nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels Kristalle des Clusters erhalten. Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abb. 22 die Molekülstruktur von **27** dargestellt, während wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. 13 aufgeführt sind.

Das Metallgerüst von **27** (Abb. 23) besteht aus sechs Ruthenium-atomen. Vier davon bilden ein annähernd planares Trapez (mittlerer Abstand der Atome zur Ebene ± 0.03 Å). Die Abstände Ru(1)-Ru(5) und Ru(2)-Ru(4)

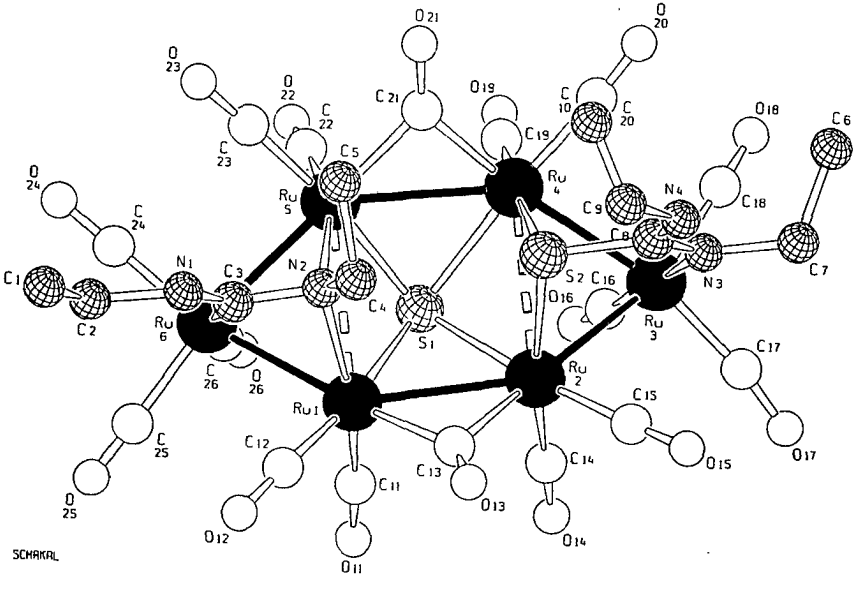


Abb. 22: SCHAKAL-PLOT [113] von

$Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCNHEt)(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}EtNCSNHEt)$ (**27**)

sind mit 3.231(3) Å bzw. 3.081(3) Å sehr groß; auch die Bindungslängen Ru(1)-Ru(2) [2.917(3)Å] und Ru(4)-Ru(5) [2.930(3) Å] sind größer als die Abstände der Metallatome in $Ru_3(CO)_{12}$[79]. Die beiden Kanten Ru(1)-Ru(5) und Ru(2)-Ru(4) sind von zwei weiteren Rutheniumatom verbrückt; ihr mittlerer Abstand zu den an sie gebundenen Metallatomen beträgt 2.763(2) Å. Ru(3) und Ru(6) liegen nicht in der Ebene des Trapezes, sondern sind zu einer Seite des Trapezes aus dessen Ebene herausgedrückt. Der Abstand von Ru(3) zur Ebene beträgt 0.743(4) Å, der von Ru(6) 0.835(4) Å. Das Metallgerüst läßt sich in Analogie zur Wannen-Konformation von Cyclohexan als wannenartiger Cluster beschreiben.

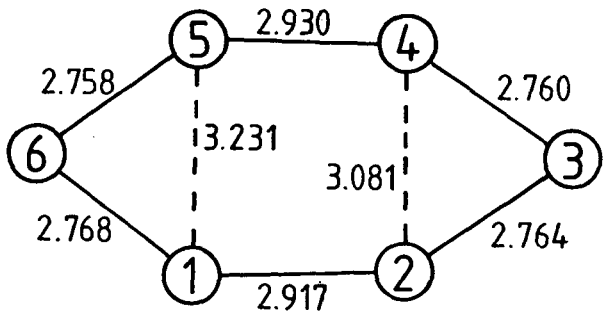


Abb. 23: Abstände [Å] zwischen den Metallatomen von **27**.

Die den Atomen Ru(3) und Ru(6) zugewandte Seite des Trapezes ist von einem Schwefelatom verbrückt. Die Abstände dieses Schwefelatoms zu Ru(1) und Ru(5) [Mittelwert 2.433(5) Å] sind signifikant kürzer als die zu Ru(2) und Ru(4) [Mittelwert 2.520(5)Å]. Wie bei **25** und **26** werden die Schwefel-Metallabstände durch die unterschiedliche Elektronendichte an den entsprechenden Rutheniumatomen beeinflußt. In **27** ist die Fläche Ru(2)-Ru(3)-Ru(4) auf der dem Schwefel abgewandten Seite von einem μ_3-η^2-gebundenen N,N'-Diethylthioureatoliganden überbrückt. Wie im dreikernigen Rutheniumcluster **17**

Tab. 13: Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in

$Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCNHEt)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCSNHEt)$ **(27)**

Ru(1)-Ru(2)	2.917(3)	Ru(6)-C(24)	1.87(4)
Ru(1)-Ru(5)	3.231(3)	Ru(6)-C(25)	1.93(3)
Ru(1)-Ru(6)	2.768(3)	Ru(6)-C(26)	1.92(4)
Ru(1)-S(1)	2.431(7)	S(2)-C(8)	1.76(3)
Ru(1)-N(2)	2.219(21)	C(1)-C(2)	1.23(15)
Ru(1)-C(11)	1.80(3)	C(1A)-C(2)	1.31(13)
Ru(1)-C(12)	1.84(3)	C(2)-N(1)	1.42(5)
Ru(1)-C(13)	2.12(3)	N(1)-C(3)	1.34(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.764(3)	C(3)-N(2)	1.36(3)
Ru(2)-Ru(4)	3.081(3)	N(2)-C(4)	1.48(3)
Ru(2)-S(1)	2.524(7)	C(4)-C(5)	1.57(4)
Ru(2)-S(2)	2.432(7)	C(6)-C(7)	1.51(5)
Ru(2)-C(13)	2.15(3)	C(7)-N(3)	1.51(4)
Ru(2)-C(14)	1.87(3)	N(3)-C(8)	1.29(4)
Ru(2)-C(15)	1.94(3)	C(8)-N(4)	1.36(4)
Ru(3)-Ru(4)	2.760(3)	N(4)-C(9)	1.48(5)
Ru(3)-N(3)	2.145(24)	C(9)-C(10)	1.45(7)
Ru(3)-C(16)	1.92(4)	C(11)-O(11)	1.23(3)
Ru(3)-C(17)	1.89(3)	C(12)-O(12)	1.18(4)
Ru(3)-C(18)	1.95(4)	C(13)-O(13)	1.10(4)
Ru(4)-Ru(5)	2.930(3)	C(14)-O(14)	1.14(4)
Ru(4)-S(1)	2.515(7)	C(15)-O(15)	1.06(4)
Ru(4)-S(2)	2.416(7)	C(16)-O(16)	1.10(5)
Ru(4)-C(19)	1.87(3)	C(17)-O(17)	1.22(4)
Ru(4)-C(20)	1.86(3)	C(18)-O(18)	1.11(5)
Ru(4)-C(21)	2.11(3)	C(19)-O(19)	1.12(4)
Ru(5)-Ru(6)	2.758(3)	C(20)-O(20)	1.14(4)
Ru(5)-S(1)	2.434(7)	C(21)-O(21)	1.16(3)
Ru(5)-N(2)	2.299(21)	C(22)-O(22)	1.10(4)
Ru(5)-C(21)	2.10(3)	C(23)-O(23)	1.14(4)
Ru(5)-C(22)	1.91(3)	C(24)-O(24)	1.14(5)
Ru(5)-C(23)	1.89(3)	C(25)-O(25)	1.08(4)
Ru(6)-C(3)	2.101(24)	C(26)-O(26)	1.20(5)

Tab. 13 (Fortsetzung)

Ru(2)-Ru(1)-Ru(5)	87.94(8)	Ru(6)-Ru(5)-S(1)	82.91(18)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(6)	137.30(11)	Ru(6)-Ru(5)-N(2)	67.8(5)
Ru(2)-Ru(1)-S(1)	55.42(18)	S(1)-Ru(5)-N(2)	87.6(6)
Ru(2)-Ru(1)-N(2)	100.0(5)	Ru(1)-Ru(6)-Ru(5)	71.58(8)
Ru(2)-Ru(1)-C(13)	47.3(7)	Ru(1)-Ru(6)-C(3)	65.7(7)
Ru(5)-Ru(1)-Ru(6)	54.07(8)	Ru(5)-Ru(6)-C(3)	67.3(7)
Ru(5)-Ru(1)-S(1)	48.42(17)	Ru(1)-S(1)-Ru(2)	72.11(20)
Ru(5)-Ru(1)-N(2)	45.3(5)	Ru(1)-S(1)-Ru(4)	122.0(3)
Ru(6)-Ru(1)-S(1)	82.76(19)	Ru(1)-S(1)-Ru(5)	83.25(23)
Ru(6)-Ru(1)-N(2)	68.6(5)	Ru(2)-S(1)-Ru(4)	75.40(20)
S(1)-Ru(1)-N(2)	89.5(6)	Ru(2)-S(1)-Ru(5)	119.1(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	143.23(11)	Ru(4)-S(1)-Ru(5)	72.59(19)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	92.29(8)	Ru(2)-S(2)-Ru(4)	78.92(21)
Ru(1)-Ru(2)-S(1)	52.47(17)	Ru(2)-S(2)-C(8)	103.5(10)
Ru(1)-Ru(2)-S(2)	96.07(18)	Ru(4)-S(2)-C(8)	104.0(11)
Ru(1)-Ru(2)-C(13)	46.6(7)	C(1)-C(2)-N(1)	116(7)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	56.04(8)	C(1A)-C(2)-N(1)	117(6)
Ru(3)-Ru(2)-S(1)	91.03(18)	C(2)-N(1)-C(3)	123(3)
Ru(3)-Ru(2)-S(2)	78.34(18)	Ru(6)-C(3)-N(1)	129.3(20)
Ru(4)-Ru(2)-S(1)	52.17(16)	Ru(6)-C(3)-N(2)	108.6(17)
Ru(4)-Ru(2)-S(2)	50.30(18)	N(1)-C(3)-N(2)	122.1(23)
S(1)-Ru(2)-S(2)	91.11(23)	Ru(1)-N(2)-Ru(5)	91.3(8)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	67.80(8)	Ru(1)-N(2)-C(3)	94.9(15)
Ru(2)-Ru(3)-N(3)	86.7(6)	Ru(1)-N(2)-C(4)	124.1(16)
Ru(4)-Ru(3)-N(3)	88.1(6)	Ru(5)-N(2)-C(3)	93.7(15)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	56.16(8)	Ru(5)-N(2)-C(4)	126.7(16)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(5)	90.61(8)	C(3)-N(2)-C(4)	117.9(21)
Ru(2)-Ru(4)-S(1)	52.43(17)	N(2)-C(4)-C(5)	115.0(24)
Ru(2)-Ru(4)-S(2)	50.78(16)	C(6)-C(7)-N(3)	114(3)
Ru(3)-Ru(4)-Ru(5)	142.88(10)	Ru(3)-N(3)-C(7)	120.5(18)
Ru(3)-Ru(4)-S(1)	91.30(18)	Ru(3)-N(3)-C(8)	121.0(19)
Ru(3)-Ru(4)-S(2)	78.70(18)	C(7)-N(3)-C(8)	118.4(25)
Ru(5)-Ru(4)-S(1)	52.43(17)	S(2)-C(8)-N(3)	120.0(22)
Ru(5)-Ru(4)-S(2)	93.18(18)	S(2)-C(8)-N(4)	117(3)

Tab. 13 (Fortsetzung)

Ru(5)-Ru(4)-C(21)	45.9(7)	N(3)-C(8)-N(4)	122(3)
S(1)-Ru(4)-S(2)	91.71(23)	C(8)-N(4)-C(9)	126(3)
Ru(1)-Ru(5)-Ru(4)	89.07(8)	N(4)-C(9)-C(10)	115(4)
Ru(1)-Ru(5)-Ru(6)	54.35(7)	Ru(1)-C(13)-Ru(2)	86.0(10)
Ru(1)-Ru(5)-S(1)	48.33(17)	Ru(1)-C(13)-O(13)	139.5(22)
Ru(1)-Ru(5)-N(2)	43.4(5)	Ru(2)-C(13)-O(13)	134.3(22)
Ru(4)-Ru(5)-Ru(6)	137.53(10)	Ru(4)-C(21)-Ru(5)	88.0(10)
Ru(4)-Ru(5)-S(1)	54.98(17)	Ru(4)-C(21)-O(21)	136.2(23)
Ru(4)-Ru(5)-N(2)	101.9(5)	Ru(5)-C(21)-O(21)	135.7(24)
Ru(4)-Ru(5)-C(21)	46.1(8)		

ist das Schwefelatom des Thioureataliganden verbrückend, ein Stickstoffatom terminal koordiniert. Die Abstände Ru(2)-S und Ru(3)-S [Mittelwert 2.424(5) Å] wie der Abstand Ru(3)-N [2.145(24) Å] entsprechen den analogen Bindungslängen in **17**. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des planaren Thioureatoliganden stimmen vollständig mit den in **17** gefundenen Werten überein. Die cisoide Orientierung des an N(4) gebundenen Ethylrestes ist wahrscheinlich die Folge der abstoßenden Wirkung der an N(3) gebundenen Ethylgruppe. Die Fläche Ru(1)-Ru(5)-Ru(6) wird ebenfalls an der vom Schwefel abgewandten Seite von einem μ_3-η^2-gebundenen N,N'-Diethyldiaminocarbenliganden überbrückt. Das Stickstoffatom ist μ_2-verbrückend an Ru(1) und Ru(5) gebunden [mittlere Bindungslänge 2.26(2) Å], das Carben-Kohlenstoffatom an Ru(6) [Ru(6)-C(3) 2.10(2) Å]. Im sp^2-hybridisierten Diaminocarben-System ist die Bindungslänge des an Ruthenium gebundenen Stickstoffatoms N(2) zum Carbenkohlenstoffatom C(3) mit 1.34(4) Å genauso groß wie die des nicht komplexierten N(1) zu C(3) [1.36(3) Å]. Wie beim Diethylthioureatoliganden nimmt

die an N(1) gebundene Ethylgruppe eine cis-Konformation ein. Das Atom C(1) dieser Ethylgruppe ist einer Fehlordnung im Kristall unterworfen; zwei Atomlagen mit den Besetzungsfaktoren 0.6 [C(1)] und 0.4 [C(1A)] konnten ermittelt werden. In Abb. 22 ist die Position von C(1) als Schwerpunkt dieser beiden Lagen angegeben.

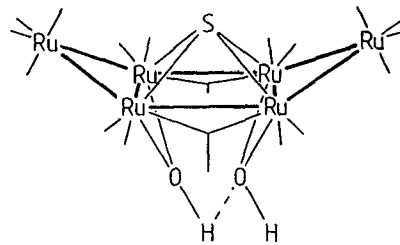
Die Koordinationssphäre von **27** wird durch 16 Carbonyle vervollständigt. Je drei terminale Carbonyle sind an Ru(3) und Ru(6) gebunden und je zwei an die übrigen Rutheniumatome. Zusätzlich werden die Kanten Ru(1)-Ru(2) und Ru(4)-Ru(5) von zwei μ_2-Carbonylliganden verbrückt.

Die Wasserstoffatome der Ethylgruppen konnten wegen der schlechten Qualität des Kristalls nicht lokalisiert werden. Hohe Restelektronendichten wurden ausschließlich in der Nähe der Rutheniumatome gefunden.

Dem Metallgerüst von **27** stellen die Liganden insgesamt 46 Elektronen zur Verfügung. Für einen Cluster des „Wannen"-Typs mit acht Metall-Metall-Bindungen werden jedoch nur 44 Elektronen benötigt. Als Folge dieses Elektronenüberschusses sind die Bindungen zwischen den Atomen Ru(1), Ru(2), Ru(3) und Ru(4) aufgeweitet. Die verbrückenden Carbonylgruppen sind offenbar besser als das Schwefelatom des Thioureatoliganden zum Zusammenhalten des Metallgerüstes geeignet. Noch schwächer vermag dies das verbrückende Stickstoffatom des Diaminocarbenliganden, wodurch der Abstand Ru(1)-Ru(5) 3.231(3) Å beträgt. Durch diese Aufweitung zwischen Ru(1) und Ru(2) und durch diejenige zwischen Ru(2) und Ru(4) wird die Bindungsordnung der entsprechenden Bindungen auf ½ erniedrigt. Mit dieser Einschränkung ist die 18-Elektronenregel für **27** erfüllt.

Aus der Literatur ist ein Beispiel für einen wannenartigen Cluster bekannt: Von *R. D. Adams* et al. wurde der Komplex $Ru_6(CO)_{16}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)(\mu_2\text{-}OH)_2$

vorgestellt[114]. Die Anordnung des μ_4-verbrückenden Schwefels wie die von 14 Carbanylen entspricht der in **27**. Zusammen mit zwei weiteren Carbonylen und zwei verbrückenden OH-Gruppen werden dem Metallgerüst auch in diesem Fall 46 Valenzelektronen zur Verfügung gestellt.



Zwei Metall-Metall-Bindungen haben signifikant größere Abstände als die anderen; ihre Lage entspricht den aufgeweiteten Bindungen Ru(1)-Ru(5) und Ru(2)-Ru(4) in **27**. Nach *Adams* besetzen die beiden nach der 18-Elektronenregel überzähligen Elektronen ein antibindendes Orbital in der Mitte des Clusters und verursachen so eine Schwächung der betroffenen Metall-Metall-Bindungen[114].

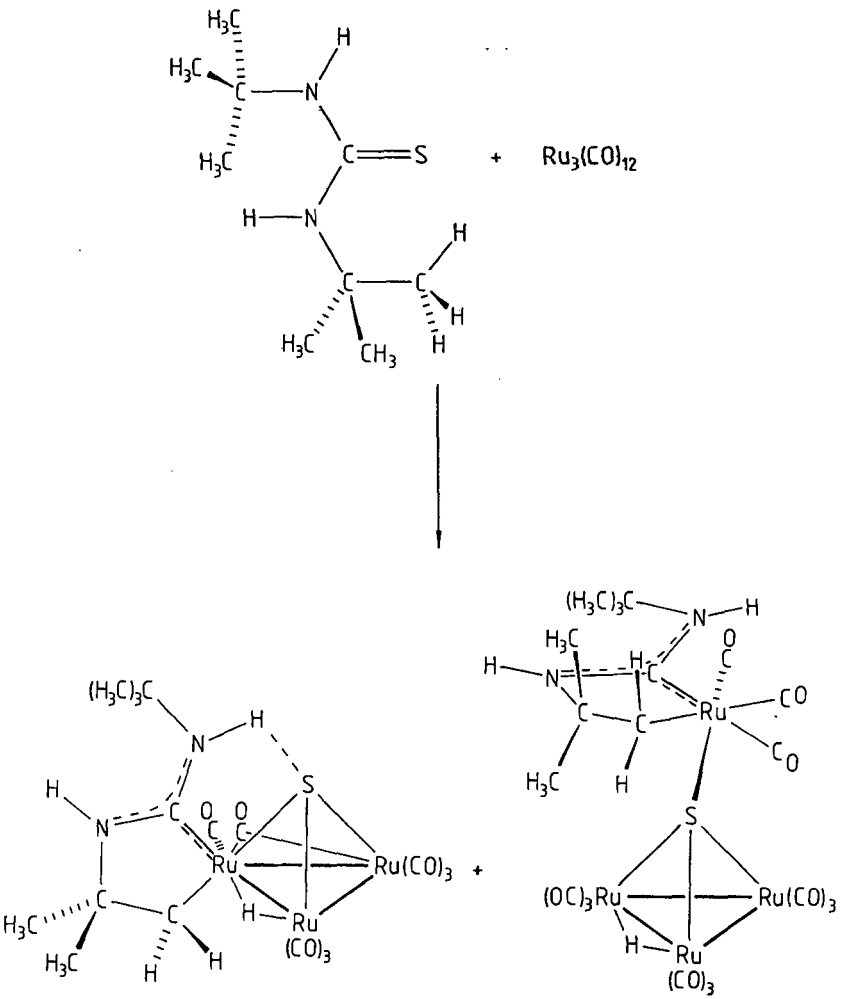
6 Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit N,N'-Di(tert.-butyl)thioharnstoff[115]: C-S- und C-H-Aktivierung des Thioharnstoffs

Werden im Isopropylrest von N,N'-Diisopropylthioharnstoff die Wasserstoffatome des mittelständigen Kohlenstoffatoms formal gegen Methylgruppen ausgetauscht, gelangt man zum N,N'-Di-(tert.-butyl)thioharnstoff. Dieser zeigt gegenüber Dodecacarbonyltriruthenium ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten als N,N'-Diisopropylthioharnstoff: schon bei Raumtemperatur und im Dunkeln werden C-H-Bindungen dessen tert.-Butylgruppen oxidativ an Rutheniumatome addiert.

6.1 Isolierung und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ (**28**) und $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ (**29**)

Beim Rühren einer Lösung von $SC(NH^tBu)_2$ mit $Ru_3(CO)_{12}$ in THF tritt allmählich Rotfärbung auf. IR-spektroskopisch beobachtet man das langsame Verschwinden der υ(CO)-Banden von $Ru_3(CO)_{12}$. Nach 14 Tagen ist die Reaktion beendet, und nach der dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man neben Zersetzungsprodukten die neuen Cluster **28** und **29** (Abb. 24) als gelborangene, an der Luft mäßig empfindliche Kristalle.

Im υ(CO)-Bereich der in Lösung aufgenommenen IR-Spektren (Tab. 14, Abb. 25) von **28** und **29** treten nur Absorptionen terminaler CO-Gruppen auf. Im Feststoff-Spektrum wird im selben Bereich bei **28** zusätzlich noch die schwache Absorption einer verbrückenden CO-Gruppe (1853w cm^{-1}) registriert. Beide Verbindungen haben zwei υ(NH)- und auch je zwei υ(NCN)-Absorptionsbanden.



28 **29**

Abb. 24: Darstellung von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ **(28)** *und* $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ **(29)**

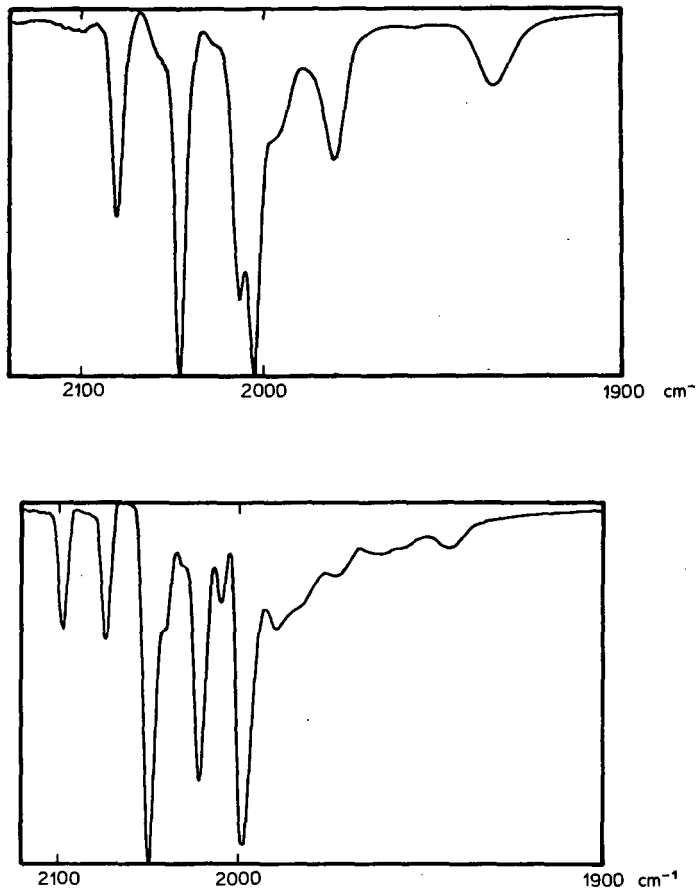


Abb. 25: IR-Lösungsspektren von

$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ **(28)** *(oben) und*

$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ **(29)** *(unten)*

In den ^{1}H-NMR-Spektren (Tab. 14) beider Verbindungen werden je zwei breite Signale für die NH-Protonen und je ein scharfes Signal für die tert.-

Butylgruppen gefunden. Anstelle des für die zweite tert.-Butylgruppe erwarteten Singulettsignals treten zwei Singulettsignale von Methylgruppen und zwei Dublettsignale auf, die auf eine Methylengruppe zurückzuführen sind (**29**: Abb. 26). Zusätzlich enthalten die Spektren das Signal eines ruthenium-gebundenen Hydrids. Die ^{1}H-NMR-Spektren deuten damit auf die Aktivierung der C-H-Bindung einer tert.-Butylgruppe in **28** und **29** hin.

Tab. 14: IR- und ^{1}H-NMR-Spektren von **28** *und* **29** [115]

		28	**29**
IR / cm^{-1}	υ(CO)[a]	2081s, 2047vs, 2014s, 2006vs, 1981m, 1936w, 1853w[b]	2135w, 2098s, 2073m, 2049vs, 2022vs, 2011m, 1999vs, 1984m, 1961w, 1943w
	υ(NH)[b]	3386m, 3366m	3448w, 3382w
	υ(NCN)[b]	1555s, 1504m	1552s, 1498w
^{1}H-NMR[c]	*H*(N)	6.72 (s,br), 5.88 (s,br)	6.19 (s,br), 5.49 (s,br)
	*H*CH	2.53 (d, $^2J_{HCH}$=10.9), 2.44(dd, $^2J_{HCH}$ = 10.9, $^3J_{HC-RuH}$ = 1.6)	2.27 (d, $^2J_{HCH}$ = 11.0), 1.63 (d, $^2J_{HCH}$ = 11.0)
	CH_3	1.50 (s), 1.37 (s)	1.54 (s), 1.42 (s)
	$C(CH_3)_3$	1.33 (s)	1.36 (s)
	Ru_2H	- 18.18 (d, $^3J_{HC-RuH}$ = 1.6)	- 18.69 (s)

[a] in Cyclohexan, [b] als KBr-Preßling, [c] 200 MHz, δ / ppm, J / Hz, in $CDCl_3$

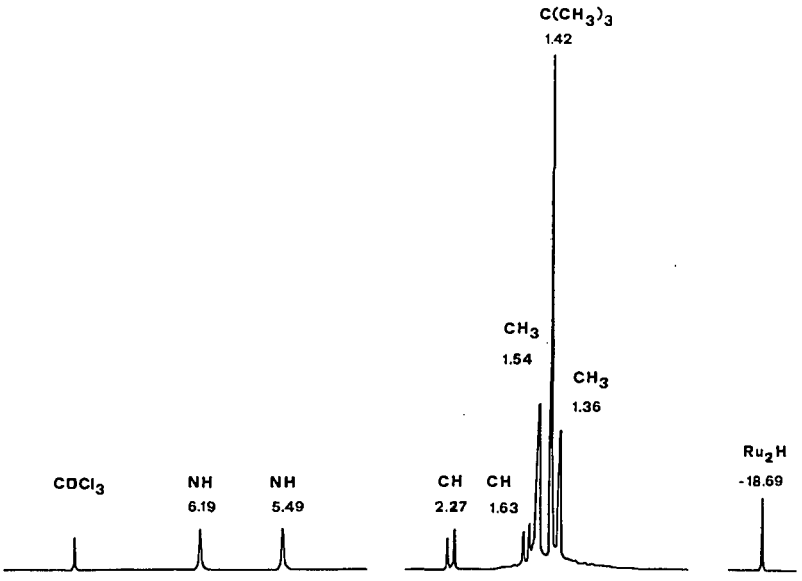


Abb. 26: ^{1}H-NMR-Spektrum von
$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu}(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ (29)

6.2 Molekülstrukturen von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH\ Bu)$ (28) und $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu}(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ (29)

Beim Abkühlen warmer Cyclohexanlösungen kristallisierten **28** und **29** aus. Die so erhaltenen Kristalle wurden der Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Molekülstruktur von **28** in Abb. 27 und die von **29** in Abb. 28 dargestellt, während wichtige Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen 15 (**28**) und 16 (**29**) angegeben sind.

In **28** bilden drei Rutheniumatome ein dreieckiges Clustergerüst. Alle drei Metall-Metall-Bindungen dieses Dreiecks sind signifikant verschieden: Der Abstand Ru(1)-Ru(2) ist mit 2.929(1) Å länger als der von Ru(1) zu Ru(3)

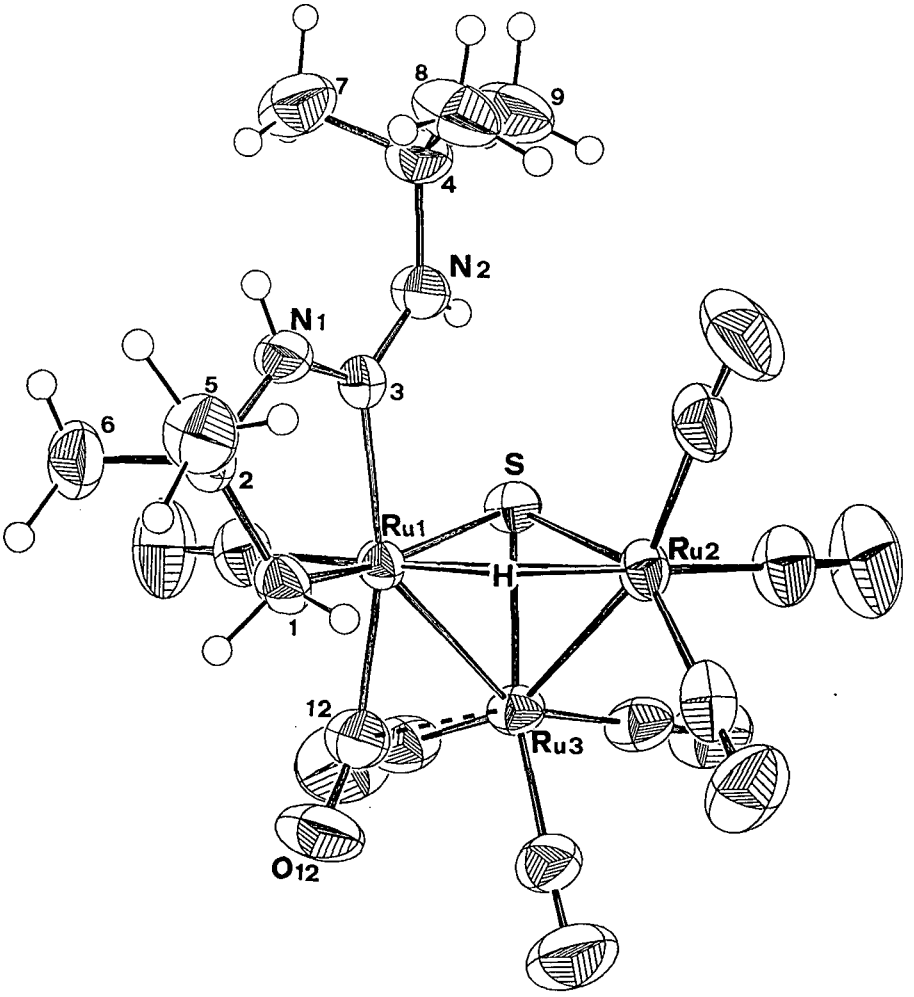


Abbildung 27: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ **(28)**[115]

Tabelle 15: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von

$(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-}S)(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ **(28)** [115]

Ru(1)-Ru(2)	2.9288(4)	Ru(3)-C(12)	2.549(4)
Ru(1)-Ru(3)	2.8363(4)	Ru(3)-C(31)	1.872(4)
Ru(1)-S	2.404(1)	Ru(3)-C(32)	1.911(4)
Ru(1)-C(1)	2.171(4)	Ru(3)-C(33)	1.926(5)
Ru(1)-C(3)	2.108(3)	N(1)-C(2)	1.469(5)
Ru(1)-C(11)	1.874(4)	N(1)-C(3)	1.313(5)
Ru(1)-C(12)	1.930(4)	N(2)-C(3)	1.326(5)
Ru(1)-H(Ru)	1.81(5)	N(2)-C(4)	1.485(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.7361(4)	C(1)-C(2)	1.537(5)
Ru(2)-S	2.373(1)	C(2)-C(5)	1.538(6)
Ru(2)-C(21)	1.938(5)	C(2)-C(6)	1.522(6)
Ru(2)-C(22)	1.904(4)	C(4)-C(7)	1.529(5)
Ru(2)-C(23)	1.910(5)	C(4)-C(8)	1.527(7)
Ru(2)-H(Ru)	1.75(5)	C(4)-C(9)	1.521(6)
Ru(3)-S	2.339(1)	C(12)-O(12)	1.144(5)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	56.64(1)	C(21)-Ru(2)-C(23)	102.1(2)
Ru(2)-Ru(1)-S	51.71(2)	C(21)-Ru(2)-H(Ru)	87(2)
Ru(2)-Ru(1)-C(1)	116.7(1)	C(22)-Ru(2)-C(23)	92.2(2)
Ru(2)-Ru(1)-C(3)	96.3(1)	C(22)-Ru(2)-H(Ru)	176(2)
Ru(2)-Ru(1)-C(11)	148.2(1)	C(23)-Ru(2)-H(Ru)	86(2)
Ru(2)-Ru(1)-C(12)	96.1(1)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	63.4
Ru(2)-Ru(1)-H(Ru)	34(2)	Ru(1)-Ru(3)-S	54.34(2)
Ru(3)-Ru(1)-S	52.23(2)	Ru(1)-Ru(3)-C(31)	148.5(1)
Ru(3)-Ru(1)-C(1)	136.5(1)	Ru(1)-Ru(3)-C(32)	112.9(1)
Ru(3)-Ru(1)-C(3)	142.8(1)	Ru(1)-Ru(3)-C(33)	101.0(2)
Ru(3)-Ru(1)-C(11)	100.8(1)	Ru(2)-Ru(3)-S	55.09(2)
Ru(3)-Ru(1)-C(12)	61.29(1)	Ru(2)-Ru(3)-C(31)	91.9(2)
Ru(3)-Ru(1)-H(Ru)	82(2)	Ru(2)-Ru(3)-C(32)	100.7(2)
S-Ru(1)-C(1)	162.7(1)	Ru(2)-Ru(3)-C(33)	157.3(1)
S-Ru(1)-C(3)	91.6(1)	S-Ru(3)-C(31)	96.1(1)
S-Ru(1)-C(11)	97.3(1)	S-Ru(3)-C(32)	155.1(2)

Tab. 15 (Fortsetzung)

S-Ru(1)-C(12)	113.3(1)	S-Ru(3)-C(33)	102.7(1)
S-Ru(1)-H(Ru)	84(2)	C(31)-Ru(3)-C(32)	89.6(2)
C(1)-Ru(1)-C(3)	76.2(1)	C(31)-Ru(3)-C(33)	95.8(2)
C(1)-Ru(1)-C(11)	95.1(2)	C(32)-Ru(3)-C(33)	100.8(2)
C(1)-Ru(1)-C(12)	78.7(2)	Ru(1)-S-Ru(2)	75.62(3)
C(1)-Ru(1)-H(Ru)	83(2)	Ru(1)-S-Ru(3)	73.44(3)
C(3)-Ru(1)-C(11)	90.9(2)	Ru(2)-S-Ru(3)	70.99(2)
C(3)-Ru(1)-C(12)	154.8(2)	C(2)-N(1)-C(3)	121.5(3)
C(3)-Ru(1)-H(Ru)	86(2)	C(3)-N(2)-C(4)	132.2(3)
C(11)-Ru(1)-C(12)	90.1(2)	Ru(1)-C(1)-C(2)	111.8(2)
C(11)-Ru(1)-H(Ru)	177(2)	N(1)-C(2)-C(1)	105.9(3)
C(12)-Ru(1)-H(Ru)	92(2)	N(1)-C(2)-C(5)	108.3(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.98(1)	N(1)-C(2)-C(6)	109.1(4)
Ru(1)-Ru(2)-S	52.7(2)	C(1)-C(2)-C(5)	111.3(3)
Ru(1)-Ru(2)-C(21)	106.1(1)	C(1)-C(2)-C(6)	113.5(4)
Ru(1)-Ru(2)-C(22)	148.3(1)	C(5)-C(2)-C(6)	108.7(4)
Ru(1)-Ru(2)-C(23)	110.191)	Ru(1)-C(3)-N(1)	116.6(3)
Ru(1)-Ru(2)-H(Ru)	35(2)	Ru(1)-C(3)-N(2)	123.0(3)
Ru(3)-Ru(2)-S	53.92(2)	N(1)-C(3)-N(2)	120.4(3)
Ru(3)-Ru(2)-C(21)	160.9(2)	N(2)-C(4)-C(7)	109.6(4)
Ru(3)-Ru(2)-C(22)	96.8(2)	N(2)-C(4)-C(8)	111.1(4)
Ru(3)-Ru(2)-C(23)	95.5(1)	N(2)-C(4)-C(9)	105.0(3)
Ru(3)-Ru(2)-H(Ru)	87(2)	C(7)-C(4)-C(8)	111.1(4)
S-Ru(2)-C(21)	107.6(2)	C(7)-C(4)-C(9)	108.8(4)
S-Ru(2)-C(22)	96.8(2)	C(8)-C(4)-C(9)	111.0(4)
S-Ru(2)-C(23)	148.8(1)	Ru(1)-C(12)-O(12)	159.3(4)
S-Ru(2)-H(Ru)	86(2)	Ru(1)-H(Ru)-Ru(2)	111(2)
C(21)-Ru(2)-C(22)	90.1(2)		

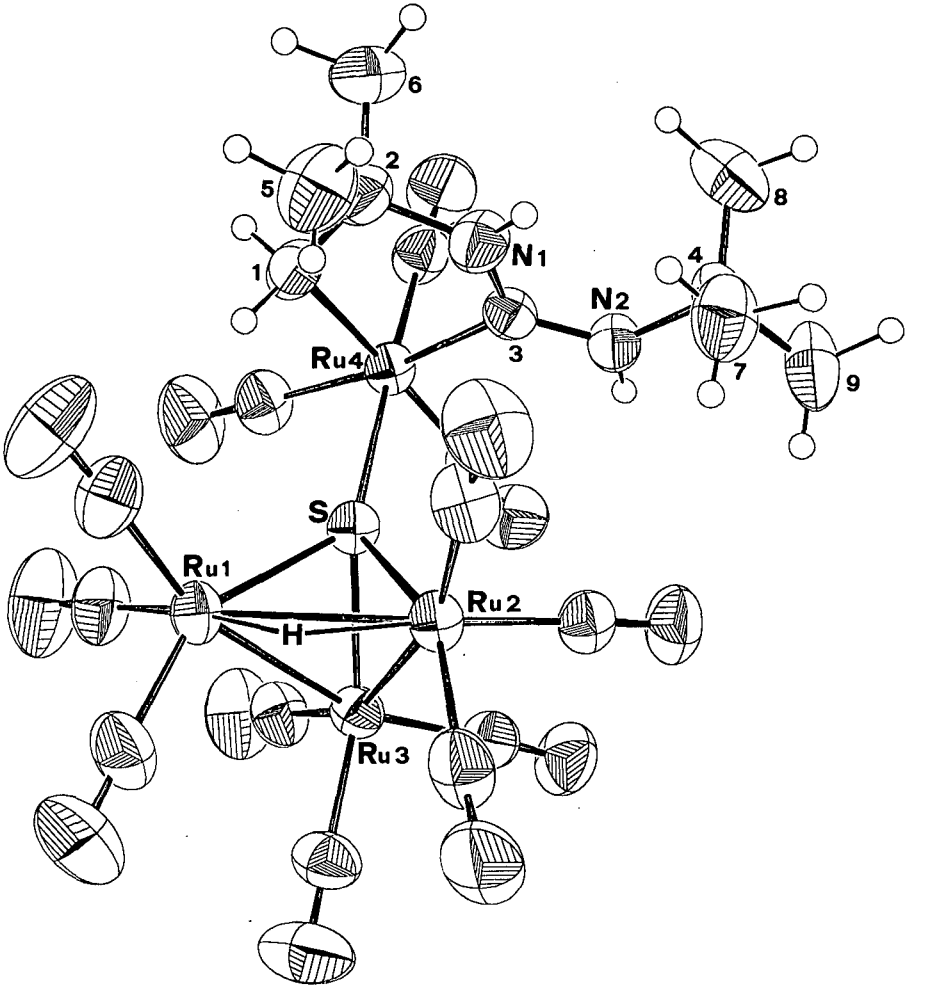


Abbildung 28: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-CH}_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ **(29)**[115]

Tabelle 16: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von

$(\mu_2$-H)$Ru_3(CO)_9[\mu_3$-S$Ru(CO)_3(\eta^2$-$CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ **(29)**[115]

Ru(1)-Ru(2)	2.8935(6)	Ru(4)-S	2.448(1)
Ru(1)-Ru(3)	2.757(1)	Ru(4)-C(1)	2.155(6)
Ru(1)-S	2.349(1)	Ru(4)-C(3)	2.087(4)
Ru(1)-C(11)	1.941(7)	Ru(4)-C(41)	1.960(5)
Ru(1)-C(12)	1.893(7)	Ru(4)-C(42)	1.962(5)
Ru(1)-C(13)	1.896(5)	Ru(4)-C(43)	1.887(6)
Ru(1)-H(Ru)	1.78(4)	C(1)-C(2)	1.504(7)
Ru(2)-Ru(3)	2.750(1)	C(2)-C(5)	1.521(8)
Ru(2)-S	2.344(1)	C(2)-C(6)	1.539(10)
Ru(2)-C(21)	1.939(6)	C(2)-N(1)	1.487(6)
Ru(2)-C(22)	1.888(4)	N(1)-C(3)	1.314(7)
Ru(2)-C(23)	1.910(6)	C(3)-N(2)	1.339(5)
Ru(2)-H(Ru)	1.74(3)	N(2)-C(4)	1.507(5)
Ru(3)-S	2.330(1)	C(4)-C(7)	1.516(8)
Ru(3)-C(31)	1.902(6)	C(4)-C(8)	1.516(10)
Ru(3)-C(32)	1.904(5)	C(4)-C(9)	1.537(9)
Ru(3)-C(33)	1.896(5)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	58.19(2)	Ru(2)-Ru(3)-C(32)	155.8(2)
Ru(2)-Ru(1)-S	51.85(3)	Ru(2)-Ru(3)-C(33)	99.2(1)
Ru(2)-Ru(1)-C(11)	110.1(1)	S-Ru(3)-C(31)	143.9(2)
Ru(2)-Ru(1)-C(12)	105.2(2)	S-Ru(3)-C(32)	102.8(2)
Ru(2)-Ru(1)-C(13)	146.9(2)	S-Ru(3)-C(33)	108.4(2)
Ru(2)-Ru(1)-H(Ru)	34(1)	C(31)-Ru(3)-C(32)	99.3(2)
Ru(3)-Ru(1)-S	53.58(3)	C(31)-Ru(3)-C(33)	97.5(2)
Ru(3)-Ru(1)-C(11)	162.5(2)	C(32)-Ru(3)-C(33)	95.2(2)
Ru(3)-Ru(1)-C(12)	96.2(2)	S-Ru(4)-C(1)	87.6(2)
Ru(3)-Ru(1)-C(13)	92.7(2)	S-Ru(4)-C(3)	89.7(1)
Ru(3)-Ru(1)-H(Ru)	86(1)	S-Ru(4)-C(41)	88.4(2)
S-Ru(1)-C(11)	109.3(2)	S-Ru(4)-C(42)	86.4(2)
S-Ru(1)-C(12)	147.7(2)	S-Ru(4)-C(43)	177.7(1)
S-Ru(1)-C(13)	99.4(2)	C(1)-Ru(4)-C(3)	78.5(2)
S-Ru(1)-H(Ru)	84(1)	C(1)-Ru(4)-C(41)	88.7(2)

Tab. 16 (Fortsetzung)

C(11)-Ru(1)-C(13)	93.8(3)	C(1)-Ru(4)-C(43)	92.7(2)
C(11)-Ru(1)-H(Ru)	89(2)	C(3)-Ru(4)-C(41)	167.1(2)
C(12)-Ru(1)-C(13)	92.4(3)	C(3)-Ru(4)-C(42)	99.2(2)
C(12)-Ru(1)-H(Ru)	83(1)	C(3)-Ru(4)-C(43)	88.1(2)
C(13)-Ru(1)-H(Ru)	174(2)	C(41)-Ru(4)-C(42)	93.4(2)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	58.42(2)	C(41)-Ru(4)-C(43)	93.9(2)
Ru(1)-Ru(2)-S	52.02(2)	C(42)-Ru(4)-C(43)	93.2(2)
Ru(1)-Ru(2)-C(21)	107.5(1)	Ru(1)-S-Ru(2)	76.13(3)
Ru(1)-Ru(2)-C(22)	144.5(1)	Ru(1)-S-Ru(3)	72.20(4)
Ru(1)-Ru(2)-C(23)	107.0(1)	Ru(1)-S-Ru(4)	137.79(5)
Ru(1)-Ru(2)-H(Ru)	35(1)	Ru(2)-S-Ru(3)	72.09(4)
Ru(3)-Ru(2)-S	53.73(3)	Ru(2)-S-Ru(4)	137.17(4)
Ru(3)-Ru(2)-C(21)	160.3(2)	Ru(3)-S-Ru(4)	133.51(5)
Ru(3)-Ru(2)-C(22)	90.6(2)	Ru(4)-C(1)-C(2)	113.4(3)
Ru(3)-Ru(2)-C(23)	96.9(1)	C(1)-C(2)-C(5)	113.0(4)
Ru(3)-Ru(2)-H(Ru)	87(1)	C(1)-C(2)-C(6)	111.4(4)
S-Ru(2)-C(21)	107.2(2)	C(1)-C(2)-N(1)	107.9(5)
S-Ru(2)-C(22)	96.9(1)	C(5)-C(2)-C(6)	108.3(6)
S-Ru(2)-C(23)	149.0(2)	C(5)-C(2)-N(1)	108.3(4)
S-Ru(2)-H(Ru)	85(1)	C(6)-C(2)-N(1)	107.7(4)
C(21)-Ru(2)-C(22)	97.2(2)	C(2)-N(1)-C(3)	121.9(4)
C(21)-Ru(2)-C(23)	100.8(2)	Ru(4)-C(3)-N(1)	115.9(3)
C(21)-Ru(2)-H(Ru)	87(1)	Ru(4)-C(3)-N(2)	124.2(3)
C(22)-Ru(2)-C(23)	92.4(2)	N(1)-C(3)-N(2)	119.9(4)
C(22)-Ru(2)-H(Ru)	175(2)	C(3)-N(2)-C(4)	129.8(4)
C(23)-Ru(2)-H(Ru)	84(2)	N(2)-C(4)-C(7)	111.2(4)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	63.39(2)	N(2)-C(4)-C(8)	109.4(4)
Ru(1)-Ru(3)-S	54.22(3)	N(2)-C(4)-C(9)	104.7(4)
Ru(1)-Ru(3)-C(31)	94.8(2)	C(7)-C(4)-C(8)	112.8(5)
Ru(1)-Ru(3)-C(32)	98.3(2)	C(7)-C(4)-C(9)	107.6(5)
Ru(1)-Ru(3)-C(33)	160.0(2)	C(8)-C(4)-C(9)	110.9(5)
Ru(2)-Ru(3)-S	54.18(3)	Ru(1)-H(Ru)-Ru(2)	110(2)
Ru(2)-Ru(3)-C(31)	98.0(2)		

[2.836(1) Å], während die Distanz Ru(2)-Ru(3) mit 2.736(1) Å am kürzesten ist. Die Bindungsaufweitung zwischen Ru(1) und Ru(2) wird auf einen Hydridliganden zurückgeführt, der diese Atome überbrückt. Andererseits bewirkt der semiverbrückende Carbonylligand C(12)-O(12) eine Verkürzung des Abstandes Ru(2)-Ru(3). Das Rutheniumdreieck wird von einem Schwefelliganden überdacht. Die Abstände Ru-S sind in der Reihenfolge Ru(1)-S [2.404(1) Å] über Ru(2)-S [2.373(1) Å] nach Ru(3)-S [2.339(1) Å] abgestuft. Sie spiegeln die unterschiedliche Elektronendichte an den Rutheniumatomen wieder. Am höchsten ist diese Dichte an Ru(1); sie wird dort durch einen η^2-gebundenen $CH_2CMe_2NHCNH^tBu$-Liganden verursacht. Die Bindung C(1)-Ru(1) entspricht mit 2.171(4) Å einer Einfachbindung und ist damit nur unwesentlich länger als die Bindung C(3)-Ru(1) [2.108(3) Å] des carbenoiden sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatoms C(3). Die Abstände zu den Stickstoffatomen N(1) und N(2) [1.313(5) Å und 1.326(5)Å] belegen den teilweisen Doppelbindungscharakter dieser Bindungen. In einkernigen Diaminocarbenkomplexen des Rutheniums, die aus Tetraaminoethylenen zugänglich sind, wurden etwas kürzere Ru-C- und etwas längere C-N-Bindungslängen gefunden. In $(Et_3P)_2Ru(CN_2C_{16}H_{17})(CO)Cl$[116] beträgt der Abstand Ru-C 1.989 Å und die Abstände C-N wurden zu 1.34 bzw. 1.35 Å gefunden. In **28** bildet das Wasserstoffatom H(N2) eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem verkappenden Schwefelatom [2.541((1) Å] aus. Die Koordinationssphäre des Clustergerüstes wird neben dem semiverbrückenden Carbonylliganden C(12)-O(12) noch durch sieben terminal gebundene CO-Liganden vervollständigt, von denen je drei an Ru(2) und Ru(3) und eines an Ru(1) koordiniert sind. Die 18-Elektronen-Regel ist für das Clustergerüst erfüllt: Das Schwefelatom stellt vier Elektronen, die Carbonylliganden je zwei und das hydridische Wasserstoffatom ein Elektron zur Verfügung; der η^2-$CH_2CMe_2NHCNH^tBu$-Ligand steuert drei Elektronen bei.

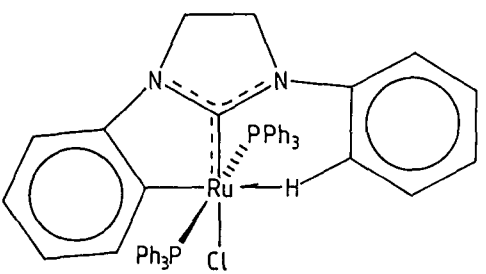
Diese 24 Valenzelektronen verteilen sich allerdings unsymmetrisch auf die drei Rutheniumatome: ordnet man die vier Valenzelektronen des Schwefelatoms gleichmäßig aufgeteilt den Rutheniumatomen zu und weist man die zwei Valenzelektronen von C(12)-O(12) Ru(1) zu, erhält Ru(1) fast 19 Valenzelektronen und Ru(3) nur ca. 17. Der intramolekulare Ladungsausgleich erfolgt über die semiverbrückende Carbonylgruppe C(12)-O(12) und über das Schwefelatom im wesentlichen von Ru(1) nach Ru(3).

Das Clustergerüst von **29** besteht aus einem Rutheniumdreieck, dessen Seite Ru(1)-Ru(2) durch einen Hydridliganden im Vergleich zu den anderen beiden Metall-Metall-Bindungen um 0.14 Å auf 2.8935(6) Å aufgeweitet ist. Jedes der drei Rutheniumatome bindet drei Carbonylliganden. Dieses Metalldreieck ist von einem Schwefelliganden symmetrisch überbrückt. An die andere Seite des Schwefelatoms ist ein viertes Rutheniumatom koordiniert. An dieses Atom Ru(4) sind drei Carbonylliganden gebunden; gleichzeitig ist es, wie Ru(1) in **28**, durch Koordination eines η^2-$CH_2CMe_2NHCNH^tBu$-Liganden Teil eines fünfgliedrigen Metallacyclus, dessen Geometrie der in **28** gleicht. Die 18-Elektronenregel ist für die metallischen Zentren in **29** unter der Voraussetzung erfüllt, daß das Schwefelatom dem dreikernigen Metallgerüst fünf und dem einzelnen Rutheniumatom ein Elektron zur Verfügung stellt.

Für eine tetraedrische Anordnung von vier Rutheniumatomen um ein Schwefelatom gibt es noch ein zweites Beispiel: In $[(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_8(\mu_4\text{-S})]_3$ sind drei pseudotetraedrische Ru_3S-Cluster durch drei Bindungen zwischen Ruthenium- und Schwefelatomen zu einem makrocyclischen Gerüst verknüpft[117].

Die Cluster **28** und **29** können nicht ineinander übergeführt werden. Wird ihre Darstellung aus $Ru_3(CO)_{12}$ und $SC(NH^tBu)_2$ nicht im Dunkeln, sondern unter UV-Bestrahlung durchgeführt, wird nur noch **29** auf Kosten von **28** gebildet.

Die Bildung von **28** und **29** erfolgt in einer unübersichtlichen Reaktion. Der interessanteste Schritt in der Reaktionssequenz ist die Aktivierung der C-H-Bindung der tert.-Butylgruppe des Thioharnstoffs. Wahrscheinlich erfolgt diese C-H-Aktivierung erst nach der Koordination entweder des Thioharnstoffs oder des Diaminocarbens an den Cluster. Solche intramolekularen, als Cyclometallierungsreaktionen[118] bezeichneten C-H-Aktivierungen treten gelegentlich bei der Darstellung diaminocarbensubstituierter Komplexe auf. In der Verbindung $RuCl(PPh_3)_2[\eta^2\text{-}p\text{-}MeC_6H_3\overline{NCN(p\text{-}C_6H_4Me)CH_2CH_2}]$[119] ist neben dem Carben-Kohlenstoffatom auch ein orthoständiges Toluyl-Kohlenstoffatom an das metallische Zentrum koordiniert. Ein orthoständiges Wasserstoffatom des anderen p-Toluylsubstituenten hat einen so geringen Atstand zum Rutheniumatom, daß eine agostische Koordination[120] vorliegen muß.



Während die Cyclometallierung aromatischer C-H-Bindungen genau wie die intermolekulare Substitution aromatischer Wasserstoffatome leicht gelingt, zeichnen sich die C-H-Bindungen von Alkanen und von nicht-aktivierten Alkylgruppen durch eine große Reaktionsträgheit aus. Daher ist die Suche nach Systemen, die unter milden Bedingungen und in homogener Lösung die Spaltung aliphatischer C-H-Bindungen ermöglichen, eine Herausforderung für die Koordinationschemie geworden. Nachdem die erste Aktivierung einer aliphatischen C-H-Bindung in $[HRu(CH_2MePCH_2CH_2PMe_2)(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)]_2$ von *Chatt*

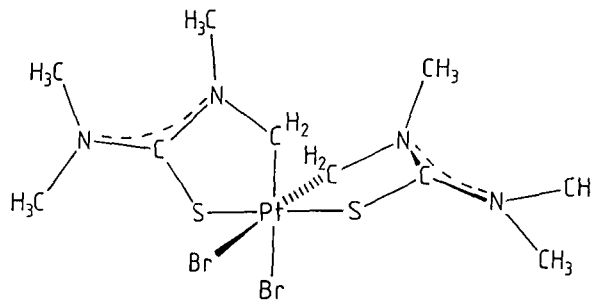
und *Davidson* vorgestellt wurde[121], sind zahlreiche solcher C-H-Aktivierungsreaktionen bekannt geworden[122,123]. Die meisten von ihnen verlaufen allerdings nur nach photochemischer Aktivierung[122,123]. Für das noch in weiter Ferne liegende Ziel einer industriellen Herstellung von preiswerten Grund- und Zwischenprodukten durch Substitutionsreaktionen an Alkanen wären dagegen thermisch induzierte Aktivierungsreaktionen von Bedeutung. Nur eine kleine Anzahl solcher thermisch ausgelöster C-H-Aktivierungsreaktionen ist bisher bekannt.

Tetramethylsilan und Methan reagieren unter C-H-Aktivierung schon bei Temperaturen um 70 °C mit Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplexen des Lutetiums[124] und des Thoriums[125]. Die Dehydrierung von Cyclopentan an Hydridkomplexen des Rheniums gelingt schon bei der Siedetemperatur des Alkans[126]. Als Hilfsstoff wird 4,4-Dimethylbuten-2 zur Aufnahme des freiwerdenden Wasserstoffs verwendet, und das durch Dehydrierung von Cyclopentan entstandene Cyclopentadienylanion bleibt an das metallische Zentrum koordiniert[126]. Durch die reduktive Eliminierung von Neopentan aus $HPt[(C_6H_{11})_2PCH_2CH_2P(C_6H_{11})_2](CH_2CMe_3)$ bei 45 °C wird das reaktive Intermediat $[Pt\{(C_6H_{11})_2PCH_2CH_2P(C_6H_{11})_2\}]$ gebildet, welches sofort mit Alkanen R-H zu Verbindungen des Typs $HPtR[(C_6H_{11})_2PCH_2CH_2P(C_6H_{11})_2]$ abreagiert[127]. Das nicht isolierbare Intermediat $[W(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ ist durch Eliminierung von Methan aus $HWMe(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ zugänglich[128]. Es reagiert in situ mit Alkanen R-H ab und bildet dabei die Komplexe $HWR(\eta^5\text{-}C_5H_5)$[128].

Auch thermisch induzierte Cyclometallierungsreaktion nicht aktivierter aliphatischer C-H-Bindungen sind nur in Ausnahmefällen bekannt. An koordinativ ungesättigten Tantalverbindungen gelangen den Arbeitsgruppen von *Wolczanski* und *Rothwell* die oxidative Addition der C-H-Bindungen von tert.-Butylgruppen

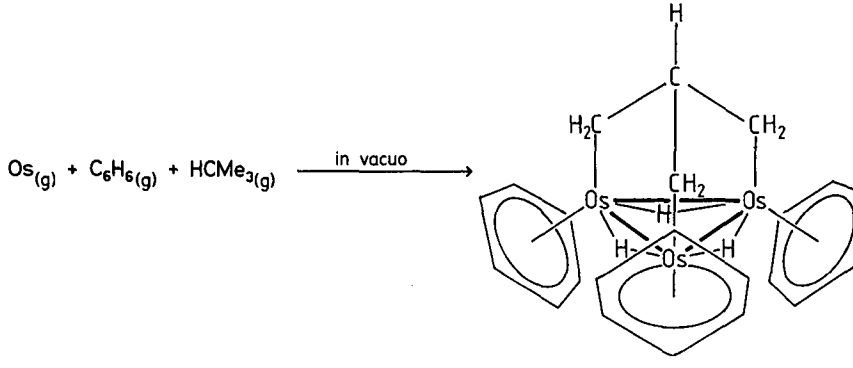
geeigneter Liganden: *Wolczanski* und Mitarbeiter reduzierten $TaCl_2(OSi^tBu_3)_3$ mit Natriumamalgan zu $Ta(OSi^tBu_3)_3$. Schon bei 25 °C findet unter C-H-Aktivierung die Bildung von $HTa(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2Si^tBu_2O)(OSi^tBu_3)_2$ statt[129]. *Rothwell* und Mitarbeiter gingen von $TaCl_3[O\text{-}(2,6\text{-}^tBu_2)C_6H_3]_2$ aus. Nach der Reduktion durch Natriumamalgan zu $TaCl[O\text{-}(2,6\text{-}^tBu_2)C_6H_3]_2$ bildet sich ebenfalls bei 25 °C unter Wasserstoffentwicklung $TaCl[\eta^2\text{-}CH_2CMe_2C_6H_3(^tBu)O]_2$[130].

Platinverbindungen, in denen das Metall in der Oxidationsstufe +II vorliegt, sind in besonderer Weise zur thermischen Aktivierung aliphatischer C-H-Bindungen geeignet[123]. Thermisch induzierte Cyclometallierungsreaktionen treten nach der Koordination geeigneter Liganden auf[131]. Die Cyclometallierung von Tetramethylthioharnstoffliganden an Pt^{II} wird von *Castan* et al. beschrieben[132]: Bei der Zugabe von Tetramethylthioharnstoff zu $\{PtBr_2[SC(NMe_2)_2]\}_2$ bildet sich unter Wasserstoffentwicklung die Verbindung $PtBr_2(\eta^2\text{-}CH_2NMeCSNMe_2)_2$.



Eine elegante Clustersynthese unter gleichzeitiger C-H-Aktivierung wurde von *Green* und Mitarbeitern vorgestellt[133]: die Metallatom-Ligand-Cokondensation kann mit geeigneten Liganden zu Clusterverbindungen führen, die fragmentierte, durch C-H-Aktivation erzeugte Liganden enthalten. Als Beispiel sei die Darstellung von $[(\mu_2\text{-}H)Os(\eta^6\text{-}C_6H_6)]_3[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-}(CH_2)_3CH]$ aus Osmium-

atomen, Benzol und tert.-Butan angeführt[134]:



Eine bei Raumtemperatur im Dunkeln verlaufende C-H-Aktivierung von Cyclohexan wurde von *Süss-Fink* et al. gefunden (Abb. 29)[135]. Bei der Umsetzung von $Os_3(CO)_{11}(MeCN)$ mit $Te(CF_3)_2$ in Cyclohexan wurde überraschenderweise nicht die erwartete Verbindung $Os(CO)_{11}[Te(CF_3)_2]$, sondern der Cluster $Os(CO)_{11}[Te(CF_3)(C_6H_{11})]$ isoliert. Bei Bestrahlung durch diffuses Sonnenlicht erfolgt in Cyclohexan eine weitere Substitution eines Trifluormethylrestes durch einen Cyclohexylrest, und als Endprodukt wird der Cluster $Os(CO)_{11}[Te(C_6H_{11})_2]$ gefasst.

Die Bildung von **28** und **29** aus $Ru_3(CO)_{12}$ und $SC(NH^tBu)_2$ belegt die bemerkenswerte Fähigkeit des dreikernigen Rutheniumgerüstes zur Abstraktion eines nicht-aktivierten Wasserstoffatoms aus einer aliphatischen C-H-Bindung bei Raumtemperatur und ohne Bestrahlung. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit sollte nun versucht werden, die intramolekulare C-H-Aktivierung auf eine intermolekulare Aktivierung von Alkanen auszudehnen.

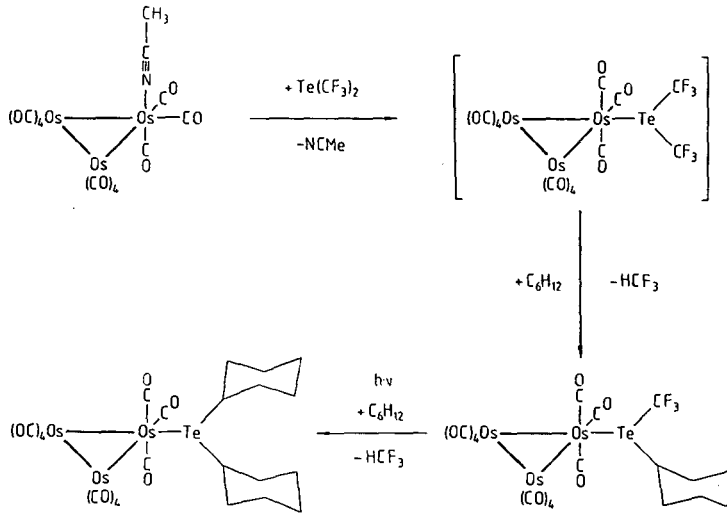
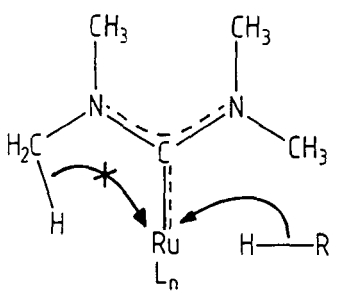


Abb. 29: Reaktionsmechanismus der Bildung von $Os(CO)_{11}[Te(C_6H_{11})_2]$[135]

7 Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff: C-S, C-H- und C-N-Aktivierung des Thioharnstoffs

Für die mögliche Aktivierung der C-H-Bindungen von Alkanen durch einen thioharnstoffhaltigen Rutheniumcluster muß der Thioharnstoff verschiedene Forderungen erfüllen: Er darf zum einen keine stickstoffgebundenen Wasserstoffatome enthalten, da sonst unter N-H-Aktivierung die Bildung von dreikernigen Rutheniumcluster des Typs $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}NR^1CSNR^2R^3)$ möglich ist. Andererseits soll auch die intramolekulare C-H-Aktivierung der Alkyl- oder Arylsubstituenten unterdrückt werden. Cyclometallierungsreaktionen von Liganden, deren Donoratom nicht Hybridorbitale mit Hilfe ihrer d-Valenzelektronen bilden können, führen bevorzugt zu fünf- oder sechsgliedrigen Metallacyclen[118]. Eine Cyclometallierungsreaktion, wie sie bei der Bildung von **28** und **29** beobachtet wird, darf daher in einem solchen System nicht möglich sein. Unterstellt man im Verlauf der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit dem Thioharnstoff einen C-S-Bindungsbruch, wie er auch bei der Bildung von **23** - **29** auftritt, würde ein Diaminocarbenligand entstehen. Methylsubstituenten am Carben-Stickstoff ließen dann - sofern nur ein metallisches Zentrum an der Reaktion beteiligt wäre - die Bildung eines viergliedrigen Metallacyclus des Typs $\overline{Ru\text{-}C(NMe_2)\text{-}NMe\text{-}CH_2}$ zu.



Solche viergliedrigen Metallacyclen waren aber zu Beginn dieser Untersuchungen nicht bekannt. Die mögliche C-H-Aktivierung in einem salchen System könnte dann mit einem Alkanmolekül erfolgen.

N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff unterscheidet sich neben dem Fehlen von stickstoffgebundenem Wasserstoff auch durch strukturelle Besonderheiten von den bisher eingesetzten Thioharnstoffen. Die normalerweise bei Thioharnstoffen gefundene Planarität des SCN_2-Systems, die auch die an die Stickstoffatome gebundenen Atome einschließt, kann bei Tetramethylthioharnstoff wegen der vier sich behindernden Methylgruppen nicht mehr aufrechterhalten werden. Die raumfüllenden Darstellung der Molekülstruktur von Tetramethylthioharnstoff[136] zeigt die Verdrehung der NMe_2-Gruppen gegeneinander (Abb. 30).

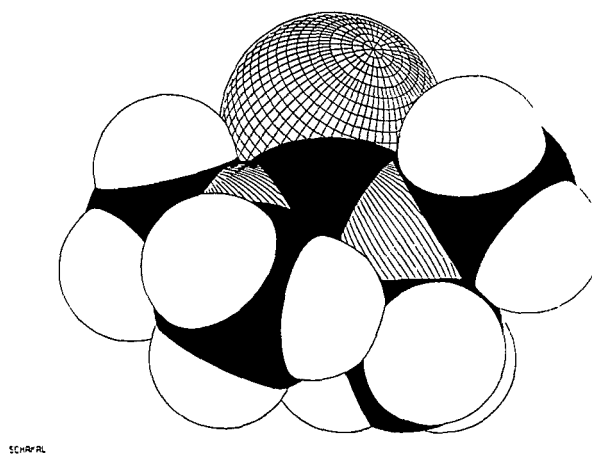


Abb. 30: Raumfüllender SCHAKAL-PLOT[113] der Molekülstruktur von Tetramethylthioharnstoff[136](H-Atome wurden nachträglich in berechnete Positionen eingesetzt).

Durch die Verdrehung ist auch die sp^2-Hybridisierung der Stickstoffatome teilweise aufgehoben: Die Bindungsabstände SC-N (1.37 Å) sind gegenüber den entspechenden Abständen in Thioharnstoff signifikant verlängert; der infolgedessen erhöhte Doppelbindungsanteil zwischen Schwefel- und Kohlenstoffatom drückt sich durch einen kurzen S-C-Abstand von 1.68 Å aus. Die Stickstoffatome sind auch nicht planar, sondern leicht pyramidal koordiniert. Sie haben im Feststoff einen Abstand von 0.10 Å von der Ebene, die durch die sie umgebenden Kohlenstoffatome festgelegt ist.

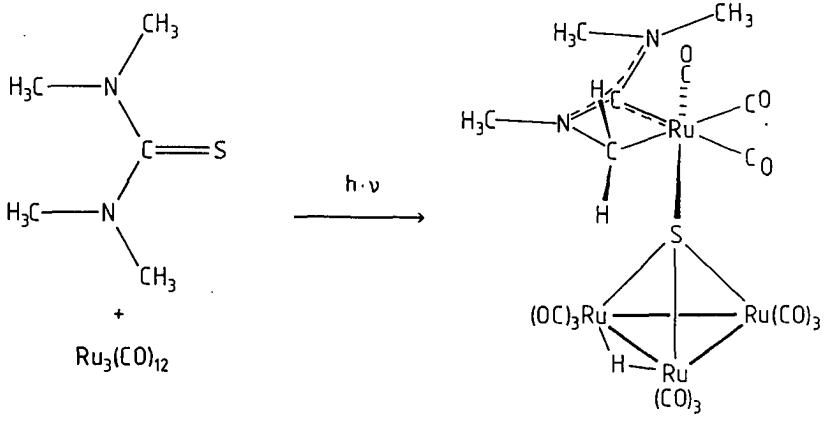
Im ^{1}H-NMR-Spektrum von Tetramethylthioharnstoff kann dann auch bei Raumtemperatur keine Rotationsbarriere bei der Drehung der NMe_2-Gruppen um die C-N-Achsen festgestellt werden: die Methylprotonen ergeben ein scharfes Singulett-Signal bei 3.05 ppm.

Eine Reaktion zwischen $Ru_3(CO)_{12}$ und Tetramethylthioharnstoff findet im Gegensatz zu der mit Thioharnstoff oder der mit Di(tert.-butyl)thioharnstoff ohne weitere Aktivierung bei Raumtemperatur nicht statt. Die Reaktion kann jedoch durch UV-Bestrahlung oder durch Erhitzen erzwungen werden. Bei der systematischen Variierung der Reaktionsbedingungen erweist sich das System $Ru_3(CO)_{12}$ / Tetramethylthioharnstoff als ein einfacher Zugang zu einer Vielzahl von Rutheniumclustern mit zum Teil überraschenden Geometrien. Es wird im folgenden gezeigt werden, daß schon kleine Änderungen der Reaktionsführung ein gänzlich geändertes Reaktionsverhalten zur Folge haben können.

7.1 Reaktion durch photochemische Aktivierung[137]

7.1.1 Darstellung und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})Ru_2(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu_3(CO)_2(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (30)

Bei der UV-Bestrahlung einer Lösung von $Ru_3(CO)_{12}$ und $SC(NMe_2)_2$ in THF wird eine langsame Reaktion beobachtet. Nach einer Woche Reaktionszeit ist kein Dodecacarbonyltriruthenium mehr in der Lösung nachweisbar. Durch präparative Dünnschichtchromatographie wird der Cluster **30** aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Er kristallisiert aus Dichlormethan in Form roter Blöcke aus. Aus Cyclohexanlösungen dagegen kristallisiert ein gelb gefärbtes Cyclohexan-Addukt von **30** unter Bildung von Quadern.



(30)

Im Carbonylbereich des IR-Spektrums von **30** (Tab. 17) tritt das selbe Absorptionsmuster wie bei **29** (Abb. 25, Tab. 14) auf. Die Unterschiede

Tab. 17: IR- und ^{1}H-NMR-Spektrum von **30**[137]

IR / cm^{-1}	υ(CO)[a]	2099m, 2074m, 2050vs, 2022vs, 2000vs, 1990m,
		1961w, 1939w
	υ(NCN)[b]	1609m
^{1}H-NMR[c]	CH_3	3.23 (s,3H)
	$N(CH_3)_2$	3.19 (s,3H)
	HC*H*	2.98 (d,2H,J = 5.1), 2.03 (d,2H,J = 5.1)
	Ru_2H	-18.68 (s,1H)

[a] in Cyclohexan, [b] als KBr-Preßling, [c] 200 MHz, δ / ppm, J / Hz, in $CDCl_3$.

zwischen beiden Spektren sind so geringfügig, daß dem carbonylhaltigen Clustergerüst von **30** die selbe Geometrie wie dem von **29** zugeordnet werden muß.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt denn auch neben den Signalen von drei Methylgruppen Resonanzsignale einer Methylengruppe und eines metallgebundenen Hydrids. Das Hydridsignal von **30** wird bei - 18.68 ppm, das von **29** zum Vergleich bei - 18.69 ppm gefunden. Der Unterschied der chemischen Verschiebungen der Methylenprotonensignale beträgt fast 1 ppm.

Die spektroskopischen Befunde deuten auf die Bildung eines formal von **29** abzuleitenden Clusters $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu_3(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (**30**) mit einem viergliedrigen Metallacyclus $\overline{Ru\text{-}CH_2\text{-}NMe\text{-}CNMe_2}$ hin. Da bis zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen solche Metallacyclen nicht publiziert worden waren, wurde an einem Kristall von **30** eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt.

7.1.2 Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu_3(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (30)

An einem lösungsmittelfreien Kristall von **30** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Als Ergebnis dieser Untersuchung sind in Abb. 31 die Molekülstruktur und in Tab. 18 wichtige Bindungsabstände und -winkel von **30** dargestellt.

Cluster **30** enthält eine dreieckige $Ru_3(CO)_9$-Einheit, die von einem Schwefelliganden überkappt wird. Zwischen Ru(1) und Ru(2) wurde ein Hydridligand lokalisiert, der eine Aufweitung der Bindung Ru(1)-Ru(2) [2.885(1) Å] im Vergleich zu den anderen beiden Ru-Ru-Bindungen [Mittelwert 2.751(1) Å] zur Folge hat. Am Schwefelatom ist ein viertes Rutheniumatom koordiniert, das neben drei CO-Gruppen noch einen Diaminocarbenliganden trägt. Dieser ist durch drei Methylgruppen substituiert. Eine Methylengruppe ist sowohl an N(1) als auch an Ru(4) koordiniert, wodurch ein viergliedriger Metallacyclus gebildet wird (Abb. 32). Innerhalb dieses Ringes weichen die Bindungswinkel wie zu erwarten von den Idealwinkeln ab. Die Winkel C(2)-N(1)-C(1) [106.3(5) °, ideal 120 °], Ru(4)-C(2)-N(1) [91.5(4) °, ideal 109.28 °], N(1)-C(1)-Ru(4) [97.2(5) °, ideal 120 °] und C(1)-Ru(4)-C(2) [64.8(3) °, ideal 90 °] sind in der angegebenen Reihenfolge zunehmend zu kleineren Werten verzerrt.

Während in Tetramethylthioharnstoff selbst aus sterischen Gründen die NMe_2-Gruppen in Bezug auf die Ebene SCN_2 verdreht sind[136], liegen im Diaminocarbenliganden von **30** alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome in einer Ebene. Die Bindungslängen N(1)-C(1) [1.358(19) Å], N(2)-C(1) [1.301(10) Å] und Ru(4)-C(1) [2.091(7) Å] belegen die Delokalisierung der π-Elektronen dieses Fragments über alle vier Atome.

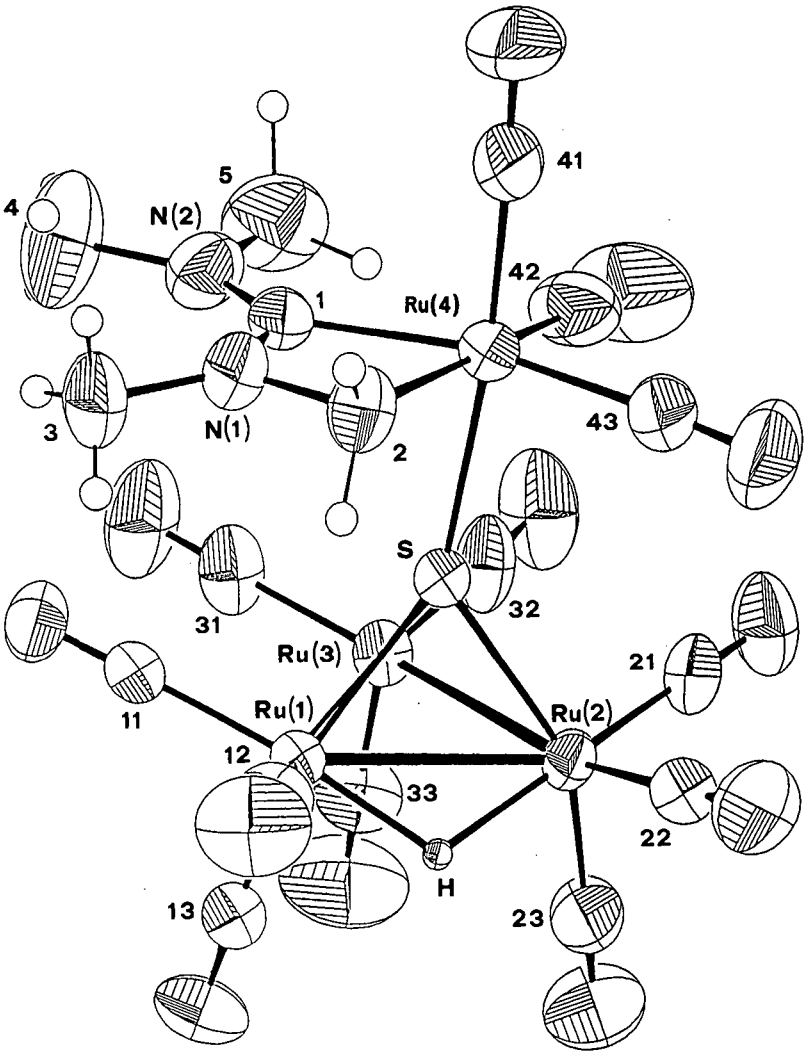


Abb. 31: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ **(30)**[137]

Tab. 18: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (30) [137]

Ru(1)-Ru(2)	2.8849(8)	Ru(3)-C(32)	1.913(8)
Ru(1)-Ru(3)	2.7511(7)	Ru(3)-C(33)	1.855(8)
Ru(1)-S	2.3560(16)	Ru(4)-S	2.4283(16)
Ru(1)-C(11)	1.892(7)	Ru(4)-C(1)	2.091(7)
Ru(1)-C(12)	1.943(7)	Ru(4)-C(2)	2.141(7)
Ru(1)-C(13)	1.884(7)	Ru(4)-C(41)	1.879(8)
Ru(1)-H(RU)	1.73(6)	Ru(4)-C(42)	1.934(8)
Ru(2)-Ru(3)	2.7522(8)	Ru(4)-C(43)	1.959(9)
Ru(2)-S	2.3510(16)	N(1)-C(1)	1.358(10)
Ru(2)-C(21)	1.890(8)	N(1)-C(2)	1.476(9)
Ru(2)-C(22)	1.944(7)	N(1)-C(3)	1.480(10)
Ru(2)-C(23)	1.882(8)	N(2)-C(1)	1.301(10)
Ru(2)-H(RU)	1.78(6)	N(2)-C(4)	1.451(15)
Ru(3)-S	2.3279(16)	N(2)-C(5)	1.535(14)
Ru(3)-C(31)	1.906(8)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	58.403(20)	S-Ru(3)-C(31)	107.22(25)
Ru(2)-Ru(1)-S	52.12(4)	S-Ru(3)-C(32)	106.17(25)
Ru(2)-Ru(1)-C(11)	145.10(19)	S-Ru(3)-C(33)	143.5(3)
Ru(2)-Ru(1)-C(12)	110.71(22)	C(31)-Ru(3)-C(32)	94.9(3)
Ru(2)-Ru(1)-C(13)	103.37(21)	C(31)-Ru(3)-C(33)	97.6(4)
Ru(3)-Ru(1)-S	53.56(4)	C(32)-Ru(3)-C(33)	97.8(4)
Ru(3)-Ru(1)-C(11)	89.42(20)	S-Ru(4)-C(1)	85.38(18)
Ru(3)-Ru(1)-C(12)	161.59(21)	S-Ru(4)-C(2)	87.43(22)
Ru(3)-Ru(1)-C(13)	97.17(21)	S-Ru(4)-C(41)	173.98(22)
S-Ru(1)-C(11)	99.24(19)	S-Ru(4)-C(42)	91.33(22)
S-Ru(1)-C(12)	108.12(21)	S-Ru(4)-C(43)	87.1(3)
S-Ru(1)-C(13)	147.72(21)	C(1)-Ru(4)-C(2)	64.8(3)
C(11)-Ru(1)-C(12)	96.1(3)	C(1)-Ru(4)-C(41)	88.7(3)
C(11)-Ru(1)-C(13)	93.0(3)	C(1)-Ru(4)-C(42)	160.7(3)
C(12)-Ru(1)-C(13)	100.0(3)	C(1)-Ru(4)-C(43)	107.5(4)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	58.365(19)	C(2)-Ru(4)-C(41)	89.2(3)

Tab. 18 (Fortsetzung)

Ru(1)-Ru(2)-S	52.28(4)	C(2)-Ru(4)-C(42)	96.0(3)
Ru(1)-Ru(2)-C(21)	143.90(22)	C(2)-Ru(4)-C(43)	170.9(3)
Ru(1)-Ru(2)-C(22)	108.62(21)	C(41)-Ru(4)-C(42)	94.0(3)
Ru(1)-Ru(2)-C(23)	105.20(24)	C(41)-Ru(4)-C(43)	95.6(4)
Ru(3)-Ru(2)-S	53.58(4)	C(42)-Ru(4)-C(43)	91.3(4)
Ru(3)-Ru(2)-C(21)	88.37(21)	Ru(1)-S-Ru(2)	75.60(5)
Ru(3)-Ru(2)-C(22)	158.31(21)	Ru(1)-S-Ru(3)	71.94(5)
Ru(3)-Ru(2)-C(23)	99.3(3)	Ru(1)-S-Ru(4)	139.12(7)
S-Ru(2)-C(21)	98.02(24)	Ru(2)-S-Ru(3)	72.06(5)
S-Ru(2)-C(22)	104.83(21)	Ru(2)-S-Ru(4)	134.20(7)
S-Ru(2)-C(23)	150.1(3)	Ru(3)-S-Ru(4)	135.95(7)
C(21)-Ru(2)-C(22)	97.9(3)	C(1)-N(1)-C(2)	106.3(5)
C(21)-Ru(2)-C(23)	92.8(3)	C(1)-N(1)-C(3)	134.7(7)
C(22)-Ru(2)-C(23)	101.1(3)	C(2)-N(1)-C(3)	118.9(7)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	63.232(20)	C(1)-N(2)-C(4)	128.3(9)
Ru(1)-Ru(3)-S	54.51(4)	C(1)-N(2)-C(5)	117.0(8)
Ru(1)-Ru(3)-C(31)	98.26(21)	C(4)-N(2)-C(5)	114.2(10)
Ru(1)-Ru(3)-C(32)	159.25(23)	Ru(4)-C(1)-N(1)	97.2(5)
Ru(1)-Ru(3)-C(33)	96.3(3)	Ru(4)-C(1)-N(2)	137.5(6)
Ru(2)-Ru(3)-S	54.36(4)	N(1)-C(1)-N(2)	125.3(6)
Ru(2)-Ru(3)-C(31)	158.79(22)	Ru(4)-C(2)-N(1)	91.5(4)
Ru(2)-Ru(3)-C(32)	100.36(21)	Ru(1)-H(RU)-Ru(2)	110(3)
Ru(2)-Ru(3)-C(33)	94.9(3)		

In jüngster Zeit ist von *Adams* et al. auch an einem Osmiumcluster ein ähnlicher Metallacyclus gefunden worden: Der Cluster $(\mu_2\text{-H})Os_3(CO)_8(\eta^2\text{-}CH_2NMeCEt)$ wird neben anderen Produkten durch Thermolyse von $Os_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-MeC}{\equiv}CNMe_2)$ unter Wasserstoffdruck erhalten[138]. Die Bildung des viergliedrigen Metallacyclus sowohl in diesem Komplex als auch in **30** geht offensichtlich auf die Cyclometallierung einer NMe_2-Gruppe der Carbenliganden zurück.

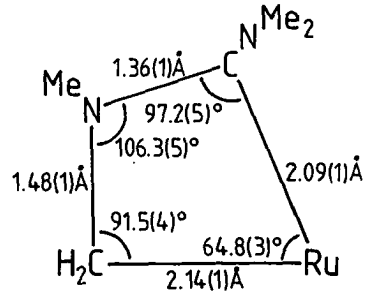


Abb. 32: Bindungsabstände und -winkel im Metallacyclus $\overline{Ru\text{-}C(NMe_2)\text{-}N(Me)\text{-}CH_2}$ *von* **30**

Die Annahme, daß die Ausbildung viergliedriger, sp^3-hybridisierte Atome enthaltender Metallacyclen nicht möglich sei, muß revidiert werden. Unter Bestrahlung wird aus der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff mit **30** in Analogie zu der Reaktion mit Di(tert.-butyl)thioharnstoff ein Derivat von **29** erhalten.

7.2 Umsetzung in siedendem THF[137]

7.2.1 Isolierung und Charakterisierung von

$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ (31),

$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ (32),

$Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_7(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]_2$ (33) und

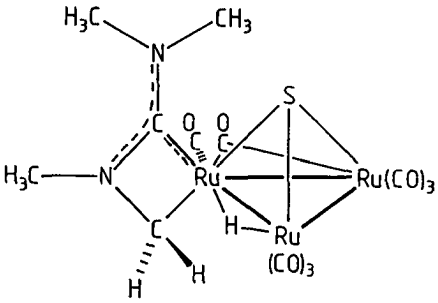
$Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_8(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]$ (34)

Durch thermische Aktivierung kann die Reaktion zwischen $Ru_3(CO)_{12}$ und Tetramethylthioharnstoff erzwungen werden. In siedendem THF findet innerhalb von zwei Stunden ein vollständiger Umsatz statt. Neben Spuren von **30** werden aus der im abgedunkelten Schlenkrohr durchgeführten Reaktion vier neue Verbindungen dünnschichtchromatographisch isoliert (Abb. 33).

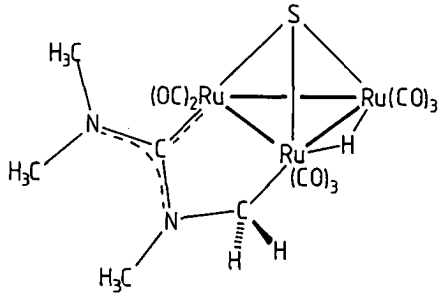
Die gelbe Verbindung **31** wird nur dann erhalten, wenn sowohl die Reaktion als auch die dünnschichtchromatographische Trennung im Dunkeln ausgeführt werden. An Licht zerfällt **31** rasch unter Braunfärbung.

Der Carbonylbereich im IR-Spektrum von **31** (Tab. 19, Abb. 34) zeigt das selbe Absorptionsmuster von ν(CO)-Schwingungen wie **28** (Abb. 25) und läßt damit auf ein dreieckiges Rutheniumgerüst mit acht Carbonylliganden schließen, wie es in **28** gefunden wurde. Nur im Feststoff-IR-Spektrum tritt bei 1830 cm^{-1} die schwache Absorption einer verbrückenden Carbonylgruppe auf.

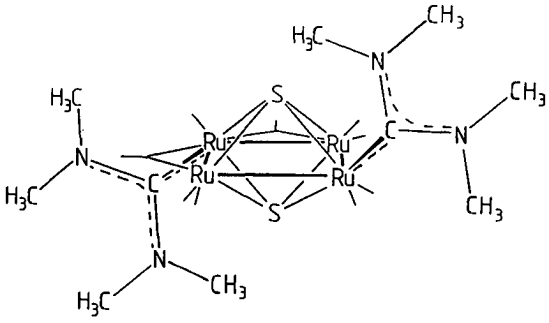
Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **31** werden Resonanzsignale von drei Methyl- und einer Methylengruppe registriert. Wie in **30** ist der Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen den Methylenprotonen mit 0.9 ppm sehr groß. Schließlich tritt bei -18.11 ppm das Singulettsignal eines hydridischen Wasserstoffs auf. Durch die spektroskopischen Befunde wird **31** als



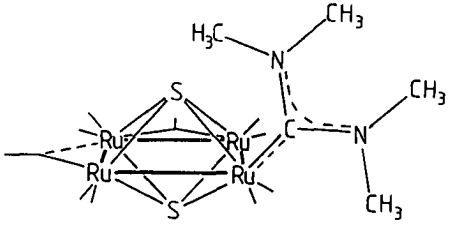
31



32



33



34

Abb. 33: Isolierte Reaktionsprodukte aus der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff bei 67 °C im abgedunkelten Schlenkrohr

$(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ identifiziert und ist damit ein Derivat von **28**. Der Kristallisation widersetzt sich Cluster **31** vollständig. Auch aus einer konzentrierten, auf - 30 °C gekühlten Pentanlösung konnte die Verbindung nicht ausgefällt werden. Auf die elementaranalytische Charakterisierung von **31** mußte daher verzichtet werden.

Tab. 19: IR- und ^{1}H-NMR-Spektren von **31** - **34**[137]

	IR / cm^{-1}		^{1}H-NMR[c]
	υ(CO)[a]	υ(NCN)[b]	
31	2081s, 2047vs, 2016s, 2009vs, 1998w, 1978m, 1918w, 1830vw[b]	1605s	3.32 (d,1H,CH*H*,J = 4.5), 3.23 (d,1H,CH*H*,J = 4.5), 3.20 (s,3H, C*H*$_3$), 3.17 (s,6Pr), -18.11 (s,1H, Ru_2*H*)
32	2099w, 2076m, 2049m,sh, 2043vs, 2017vs, 2008s, 2001m, 1992w, 1980m, 1960m, 1940vw	1606m	3.29 (s,9H,C*H*$_3$), 3.24 (s,br,1H, CH*H*), 3.20 (s,br,1H,CH*H*), -18.68 (s,1H,Ru_2*H*)
33	2042w, 2003vs, 1991s, 1967s, 1947m, 1930w,br, 1844w, 1824w, 1802w	1515w	3.14 (s,12H,C*H*$_3$)
34	2086vw, 2074vw, 2065vw, 2052w, 2029vs, 2017m, 1997vs, 1976m, 1960w, 1949w, 1844m	1515w	3.27 (s,12H,C*H*$_3$)

[a] in Cyclohexan, [b] als KBr-Preßling, [c] 200 MHz, δ / ppm, J / Hz, in $CDCl_3$

Die Cluster **32** - **34** sind dagegen lichtstabil und im kristallinen Zustand nur mäßig luftempfindlich. Das IR-Spektrum von **32** zeigt nur im Bereich terminaler ν(CO)-Schwingungen Absorptionen (Tab. 19, Abb. 34). Im ^{1}H-NMR-Spektrum wird für drei Methylgruppen ein Singulett-Signal registriert. Wie in

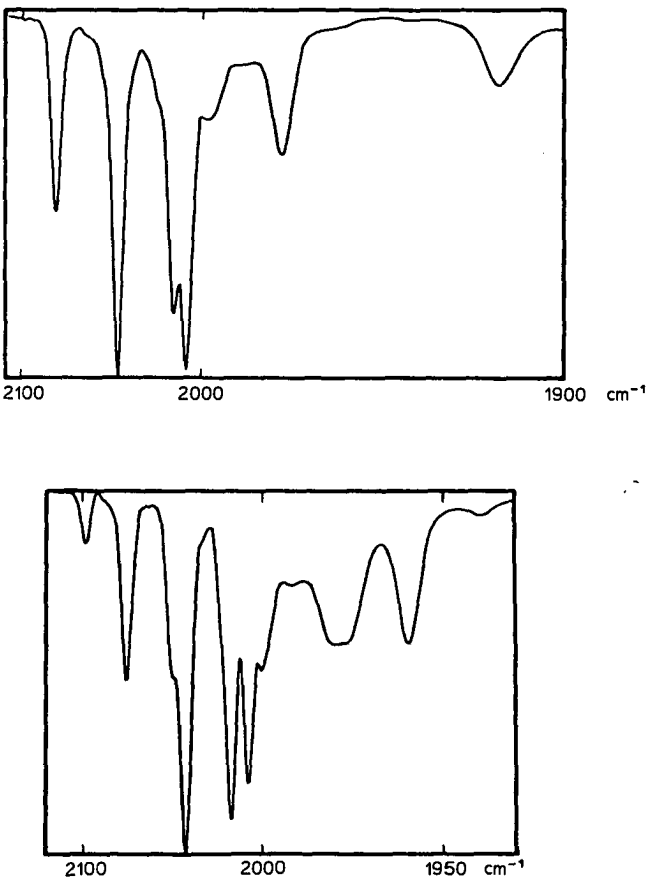


Abb. 34: IR-Lösungsspektren von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ **(31)** *(oben) und $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$* **(32)** *(unten)*

31 treten die Signale zweier Methylenprotonen auf. Durch ihre ^{2}J-Kopplung sind die Signale beider Protonen verbreitert. Ein metallständiges Hydrid gibt Anlaß zu einem Singulett-Signal bei - 18.68 ppm. Das Hydrid in **32** geht offenbar durch C-H-Aktivierung aus einer Methyl-Gruppe hervor, deren Methylenprotonen ebenfalls nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse des Clusters **32** deutet auf ein dreikerniges Metallgerüst mit acht Carbonylliganden und einem Tetramethylthioharnstoffliganden hin. Nach der 18-Elektronen-Regel muß demnach der Tetramethylthioharnstoffligand als Schwefel- und als Diaminocarbenfragment an das Clustergerüst koordiniert sein. Dabei muß **32** eine andere Struktur als sein Isomer **31** haben, sodaß die Beschreibung dieser Verbindung als $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ (Abb. 33) folgt.

Die höhere Stabilität von **32** gegenüber **31** läßt sich durch die Koordination des Trimethylmethylendiaminocarben-Liganden an zwei Rutheniumatome erklären: der so gebildete Fünfring ist stabiler als der in **31** realisierte Metallacyclus mit vier Ringatomen.

In den Clustern **33** und **34** hat dagegen keine C-H-Aktivierung stattgefunden: in den ^{1}H-NMR-Spektren (Tab. 19) tritt jeweils nur ein einziges scharfes Singulettsignal auf. In den IR-Spektren werden zwischen 2100 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} neben υ(CO)-Absorptionen terminaler auch solche μ_2-verbrückender CO-Liganden beobachtet. Zur Strukturaufklärung wurden an beiden Verbindungen Röntgenkristallstrukturanalysen durchgeführt.

7.2.2 Molekülstrukturen von $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_7(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]_2$ (**33**) und $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_8(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]$ (**34**)

Dunkelrote blättchenförmige Kristalle von **33** wurden aus einer $CDCl_3$-

Lösung erhalten. Die aus der Strukturbestimmung erhaltene Molekülstruktur des Clusters **33** ist in Abb. 35 dargestellt, wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 20 aufgeführt.

Das Clustergerüst von **33** wird von vier Rutheniumatomen gebildet, die eine planare quadratische Anordnung einnehmen. Die Kanten Ru(1)-Ru(2) und Ru(1)-Ru(4) [mittlere Bindungslänge 2.745(3) Å] sind von μ_2-Carbonylliganden überbrückt und die entsprechenden Bindungslängen dadurch signifikant gegenüber den Bindungen Ru(2)-Ru(3) und Ru(3)-Ru(4) [mittlere Bindungslänge 2.817(3) Å] verkürzt. Beide Seiten des Metallgerüstes sind symmetrisch von μ_4-Schwefelatomen verkappt. Die Bindungslängen der Schwefelatome zu Ru(1) [Mittelwert 2.620(3) Å] sind größer als zu den anderen drei Rutheniumatomen [2.434(4) - 2.465(3) Å]. An Ru(1) und an das gegenüberliegende Ru(3) sind zwei Bis(dimethylamino)carbenliganden koordiniert. Die Bindungslängen der Ruthenium-Carbenkohlenstoffbindungen [Mittelwert 2.069(9) Å] liegen wie die Bindungsabstände innerhalb des N-C-N-Systems [Mittelwert 1.35(1) Å] zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Wie in kristallinem Tetramethylthioharnstoff[136] (Abb. 30) sind die NMe_2-Gruppen gegenüber dem planaren $RuCN_2$-System verdreht. Die Stickstoffatome der Carbenliganden sind nicht planar, sondern leicht pyramidal koordiniert. Ihre Abstände zu den Ebenen, die durch die an sie koordinierten Kohlenstoffatome definiert werden, betragen 0.03(1) Å [N(1)] bis 0.13(1) Å [N(3)].

Die Koordinationssphäre des Metallgerüstes in **33** wird durch sieben terminale Carbonylliganden vervollständigt: ein Carbonyl ist an Ru(1), je zwei sind an Ru(2), Ru(3) und Ru(4) gebunden.

Formell weist Verbindung **33** eine große Ähnlichkeit zu dem zwei Di(isopropylamino)carbenliganden enthaltenen Cluster $Ru_4(CO)_9(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]_2$ (25)

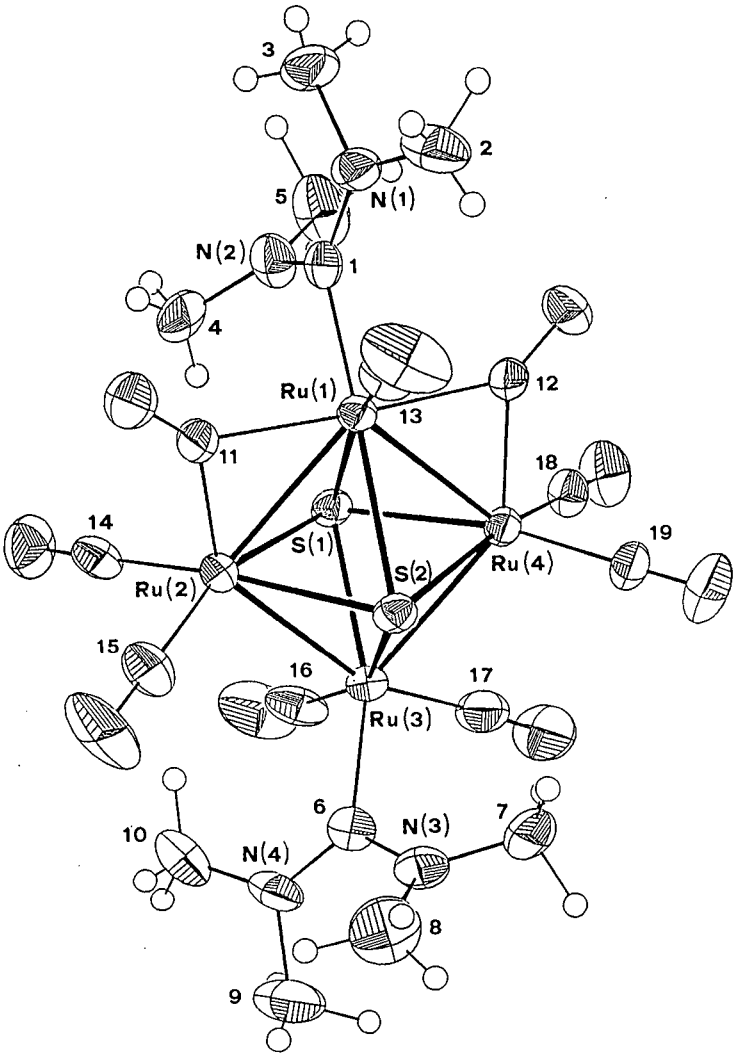


Abb. 35: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_7(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]_2$ **(33)**[137]

Tab. 20: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von

$Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_7(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]_2$ (33) [137]

Ru(1)-Ru(2)	2.738(3)	Ru(4)-C(18)	1.854(8)
Ru(1)-Ru(4)	2.7524(18)	Ru(4)-C(19)	1.884(9)
Ru(1)-S(1)	2.621(3)	C(1)-N(1)	1.327(11)
Ru(1)-S(2)	2.619(3)	C(1)-N(2)	1.377(12)
Ru(1)-C(1)	2.053(9)	N(1)-C(2)	1.447(16)
Ru(1)-C(11)	2.117(8)	N(1)-C(3)	1.477(14)
Ru(1)-C(12)	2.098(9)	N(2)-C(4)	1.430(13)
Ru(1)-C(13)	1.831(10)	N(2)-C(5)	1.456(13)
Ru(2)-Ru(3)	2.8132(19)	C(6)-N(3)	1.364(12)
Ru(2)-S(1)	2.465(3)	C(6)-N(4)	1.332(11)
Ru(2)-S(2)	2.434(4)	N(3)-C(7)	1.459(14)
Ru(2)-C(11)	2.051(8)	N(3)-C(8)	1.480(16)
Ru(2)-C(14)	1.899(11)	N(4)-C(9)	1.488(14)
Ru(2)-C(15)	1.883(9)	N(4)-C(10)	1.447(16)
Ru(3)-Ru(4)	2.820(3)	C(11)-O(11)	1.160(10)
Ru(3)-S(1)	2.459(3)	C(12)-O(12)	1.157(11)
Ru(3)-S(2)	2.457(3)	C(13)-O(13)	1.140(12)
Ru(3)-C(6)	2.085(9)	C(14)-O(14)	1.122(13)
Ru(3)-C(16)	1.858(10)	C(15)-O(15)	1.148(11)
Ru(3)-C(17)	1.865(10)	C(16)-O(16)	1.146(12)
Ru(4)-S(1)	2.458(4)	C(17)-O(17)	1.144(13)
Ru(4)-S(2)	2.454(3)	C(18)-O(18)	1.137(11)
Ru(4)-C(12)	2.043(8)	C(19)-O(19)	1.122(11)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	88.06(6)	Ru(1)-S(1)-Ru(4)	65.54(11)
Ru(2)-Ru(1)-S(1)	54.70(7)	Ru(2)-S(1)-Ru(3)	69.68(8)
Ru(2)-Ru(1)-S(2)	53.98(9)	Ru(2)-S(1)-Ru(4)	101.65(9)
Ru(2)-Ru(1)-C(1)	120.5(3)	Ru(3)-S(1)-Ru(4)	69.99(10)
Ru(2)-Ru(1)-C(11)	47.89(23)	Ru(1)-S(2)-Ru(2)	65.51(10)
Ru(4)-Ru(1)-S(1)	54.38(10)	Ru(1)-S(2)-Ru(3)	105.64(9)
Ru(4)-Ru(1)-S(2)	54.30(8)	Ru(1)-S(2)-Ru(4)	65.62(7)
Ru(4)-Ru(1)-C(1)	119.95(22)	Ru(2)-S(2)-Ru(3)	70.22(12)

Tabelle 20 (Fortsetzung)

Ru(4)-Ru(1)-C(12)	47.50(23)	Ru(2)-S(2)-Ru(4)	102.66(9)
S(1)-Ru(1)-S(2)	71.65(8)	Ru(3)-S(2)-Ru(4)	70.10(9)
S(1)-Ru(1)-C(1)	98.3(3)	Ru(1)-C(1)-N(1)	128.5(7)
S(2)-Ru(1)-C(1)	169.90(25)	Ru(1)-C(1)-N(2)	117.4(6)
C(1)-Ru(1)-C(11)	92.8(3)	N(1)-C(1)-N(2)	113.5(8)
C(1)-Ru(1)-C(12)	84.3(3)	C(1)-N(1)-C(2)	125.4(8)
C(11)-Ru(1)-C(12)	176.9(3)	C(1)-N(1)-C(3)	121.8(10)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	93.56(6)	C(2)-N(1)-C(3)	112.7(10)
Ru(1)-Ru(2)-S(1)	60.22(9)	C(1)-N(2)-C(4)	121.9(8)
Ru(1)-Ru(2)-S(2)	60.51(11)	C(1)-N(2)-C(5)	120.1(9)
Ru(1)-Ru(2)-C(11)	49.99(23)	C(4)-N(2)-C(5)	117.5(9)
Ru(3)-Ru(2)-S(1)	55.07(7)	Ru(3)-C(6)-N(3)	120.3(6)
Ru(3)-Ru(2)-S(2)	55.28(8)	Ru(3)-C(6)-N(4)	125.3(7)
S(1)-Ru(2)-S(2)	77.53(8)	N(3)-C(6)-N(4)	114.4(8)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	85.28(6)	C(6)-N(3)-C(7)	126.9(8)
Ru(2)-Ru(3)-S(1)	55.24(8)	C(6)-N(3)-C(8)	119.7(10)
Ru(2)-Ru(3)-S(2)	54.50(10)	C(7)-N(3)-C(8)	110.9(10)
Ru(2)-Ru(3)-C(6)	101.9(3)	C(6)-N(4)-C(9)	122.2(9)
Ru(4)-Ru(3)-S(1)	54.98(10)	C(6)-N(4)-C(10)	123.7(8)
Ru(4)-Ru(3)-S(2)	54.90(7)	C(9)-N(4)-C(10)	113.7(9)
Ru(4)-Ru(3)-C(6)	131.2(3)	Ru(1)-C(11)-Ru(2)	82.1(3)
S(1)-Ru(3)-S(2)	77.19(8)	Ru(1)-C(11)-O(11)	138.5(7)
S(1)-Ru(3)-C(6)	157.12(25)	Ru(2)-C(11)-O(11)	139.2(7)
S(2)-Ru(3)-C(6)	90.25(24)	Ru(1)-C(12)-Ru(4)	83.3(3)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	93.09(6)	Ru(1)-C(12)-O(12)	139.8(7)
Ru(1)-Ru(4)-S(1)	60.08(7)	Ru(4)-C(12)-O(12)	136.9(7)
Ru(1)-Ru(4)-S(2)	60.08(8)	Ru(1)-C(13)-O(13)	175.7(8)
Ru(1)-Ru(4)-C(12)	49.2(3)	Ru(2)-C(14)-O(14)	176.4(8)
Ru(3)-Ru(4)-S(1)	55.03(10)	Ru(2)-C(15)-O(15)	179.6(9)
Ru(3)-Ru(4)-S(2)	55.01(9)	Ru(3)-C(16)-O(16)	173.2(8)
S(1)-Ru(4)-S(2)	77.27(9)	Ru(3)-C(17)-O(17)	172.9(11)
Ru(1)-S(1)-Ru(2)	65.07(9)	Ru(4)-C(18)-O(18)	179.5(8)
Ru(1)-S(1)-Ru(3)	105.52(9)	Ru(4)-C(19)-O(19)	178.4(8)

auf. Beide Cluster haben dieselbe pseudo-oktaedrische Ru_4S_2-Geometrie, und die Metallgerüste beider Cluster haben die gleiche Anzahl von Carbonyl- und von Diaminocarbenliganden. In **25** sind diese Diaminocarbenliganden jedoch an zwei benachbarte Rutheniumatome koordiniert und weisen zur gleichen Seite des Clusters; in **33** hingegen sind sie an gegenüberliegende Metallatome gebunden und zu verschiedenen Seiten gerichtet. Im Gegensatz zu **25** verbrücken in **33** nicht drei, sondern nur zwei der neun Carbonylliganden Kanten des Metallgerüstes. Im ν(CO)-Bereich des IR-Spektrums von **33** wird daher ein Absorptionsmuster terminaler und verbrückender ν(CO)-Schwingungen beobachtet, das zu dem von **25** unterschiedlich ist. Im Feststoff-Spektrum von **33** treten im Bereich verbrückender ν(CO)-Schwingungen wie erwartet zwei Absorptionen bei 1836 cm^{-1} und 1795 cm^{-1} auf; im Lösungsmittelspektrum werden aber drei Absorptionen gemessen. Unerwartet einfach ist das bei Raumtemperatur aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum von **33**, da für die Protonen der im Festzustand chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen der beiden Diaminocarbenliganden nur ein einziges, scharfes Resonanzsignal auftritt.

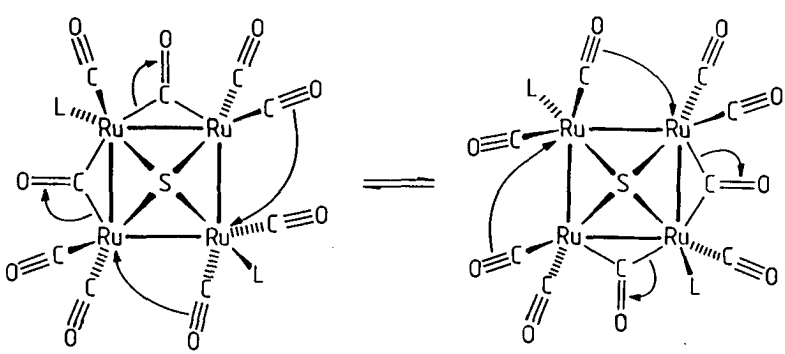


Abb. 36: Mögliche Isomere von $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_7(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]_2$ **(33)**

Wie bei **25** erwartet man zumindest die Verbreiterung des Signals, da die freie Rotation der NMe_2-Gruppen durch sterische Hinderungen der verbrückenden Carbonylgruppen C(11)-O(11) und C(12)-O(12) behindert sein sollte. Eine mögliche Erklärung für die chemische Äquivalenz und die freie Drehbarkeit der NMe_2-Gruppen in Lösung ist ein sehr schneller Austausch zwischen terminalen und verbrückenden Carbonylgruppen (Abb. 36) entlang der Clusterkanten[139]. In den als Folge der karussellartigen Bewegung vorliegenden identischen Isomeren wären im Zeitmittel beide Carbenliganden chemisch äquivalent und je eine Tetramethyldiaminocarbengruppe nicht durch verbrückende Carbonylliganden

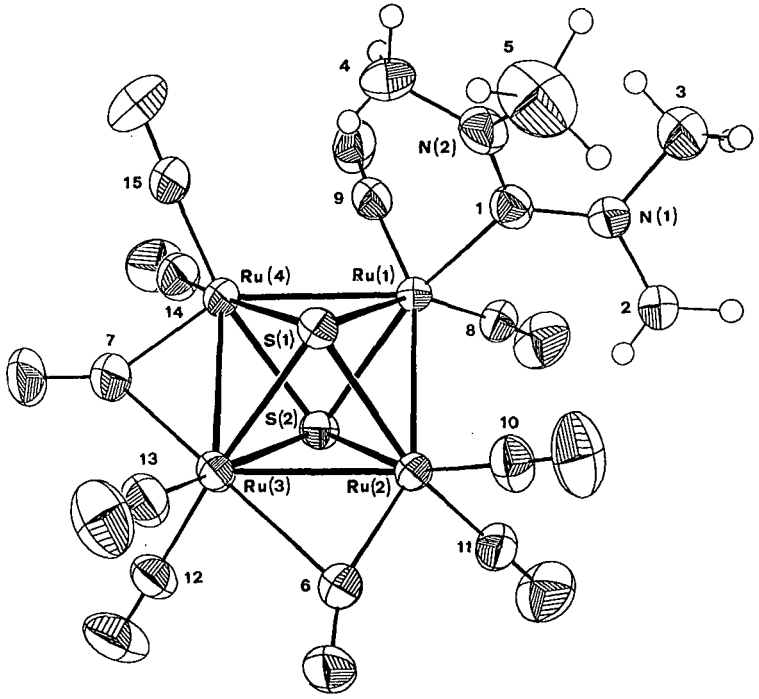


Abb. 37: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_8(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]$ **(34)** [137]

behindert und daher frei drehbar.

Die neue Verbindung **33** ist ein Diaminocarben-Derivat des Phosphan-substituierten Clusters $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)_2(PMe_2Ph)_2$[107] (Abb. 21); sowohl die Struktur des Metallgerüstes als auch die Anordnung der Liganden entsprechen einander. Die Bildungsweise von **33** ist aber unübersichtlich. Die Ursache für die zu **26** unterschiedliche Anordnung der Liganden ist nicht bekannt.

Kristalle von **34** wurden aus Dichlormethan erhalten. Die Molekülstruktur von **34** ist in Abb. 37, die Werte der wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tab. 21 aufgeführt.

Die Clustergeometrie von **34** ist zu der von **33** sehr ähnlich: die pseudo-oktaedrische Struktur und die Anordnung der Carbonylliganden entsprechen einander vollständig. Die Unterschiede der Metall-Metall-Bindungslängen sind in **34** nicht so ausgeprägt wie in **33**. Die Abstände der von μ_2-Carbonylliganden verbrückten Atome Ru(2)-Ru(3) bzw. Ru(3)-Ru(4) [Mittelwert 2.7500(6) Å] sind nicht wesentlich kürzer als die Abstände Ru(1)-Ru(2) und Ru(1)-Ru(4) [Mittelwert 2.7899(6) Å]. Auch die Abstände der Schwefelatome zu den Rutheniumatomen sind nicht sehr unterschiedlich [2.447(1) Å - 2.522(1) Å]. Die verbrückenden Carbonylliganden sind unsymmetrisch an die Metallatome gebunden [C(6)-O(6): Ru(2)-C(6) 1.947(5) Å, Ru(3)-C(6) 2.4717(4) Å; C(7)-O(7): Ru(3)-C(7) 2.119(5) Å, Ru(4)-C(7) 2.009(5) Å]. An jedes der Rutheniumatome sind noch je zwei terminale Carbonylliganden gebunden. Der Bis(dimethylamino)-carbenligand unterscheidet sich unwesentlich von den entsprechenden Liganden in **33**.

Formal kann **34** von **33** durch den Ersatz eines Bis(dimethylamino)-

carbenliganden durch eine Carbonylgruppe abgeleitet werden. In diesem Fall gelingt die Durchführung der Substitution eines Diaminocarbenliganden durch ein Carbonyl mit Hilfe von Kohlenmonoxid oder $Ru_3(CO)_{12}$ nicht.

Zwischen den Verbindungen **33** und **34** besteht die selbe strukturelle Beziehung wie zwischen **25** und **26**. Die unterschiedliche Geometrie von **26** und **34** ist wahrscheinlich auf Unterschiede der elektronischen und sterischen Eigenschaften der verschieden substituierten Diaminocarbenliganden zurückzuführen.

Tab. 21: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_8(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]$ **(34)** [137]

Ru(1)-Ru(2)	2.7878(5)	Ru(3)-C(7)	2.119(5)
Ru(1)-Ru(4)	2.7919(6)	Ru(4)-S(1)	2.4861(12)
Ru(1)-S(1)	2.4804(11)	Ru(4)-S(2)	2.4796(11)
Ru(1)-S(2)	2.4901(11)	Ru(4)-C(7)	2.009(5)
Ru(1)-C(1)	2.086(4)	C(1)-N(1)	1.351(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.7540(6)	C(1)-N(2)	1.344(6)
Ru(2)-S(1)	2.4685(11)	C(2)-N(1)	1.464(6)
Ru(2)-S(2)	2.4476(11)	C(3)-N(1)	1.470(7)
Ru(2)-C(6)	1.947(5)	C(4)-N(2)	1.463(8)
Ru(3)-Ru(4)	2.7450(6)	C(5)-N(2)	1.476(8)
Ru(3)-S(1)	2.5171(11)	C(6)-O(6)	1.153(6)
Ru(3)-S(2)	2.5215(11)	C(7)-O(7)	1.170(6)
Ru(3)-C(6)	2.417(4)		

Tabelle 21 (Fortsetzung)

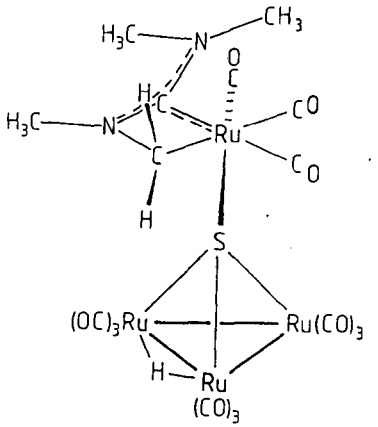
Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	87.986(16)	Ru(3)-Ru(4)-S(2)	57.44(3)
Ru(2)-Ru(1)-S(1)	55.51(3)	Ru(3)-Ru(4)-C(7)	50.06(13)
Ru(2)-Ru(1)-S(2)	54.91(3)	S(1)-Ru(4)-S(2)	76.17(3)
Ru(2)-Ru(1)-C(1)	104.85(11)	Ru(1)-S(1)-Ru(2)	68.57(3)
Ru(4)-Ru(1)-S(1)	55.89(3)	Ru(1)-S(1)-Ru(3)	104.72(4)
Ru(4)-Ru(1)-S(2)	55.64(3)	Ru(1)-S(1)-Ru(4)	68.41(3)
Ru(4)-Ru(1)-C(1)	129.06(12)	Ru(2)-S(1)-Ru(3)	67.05(3)
S(1)-Ru(1)-S(2)	76.08(4)	Ru(2)-S(1)-Ru(4)	102.93(4)
S(1)-Ru(1)-C(1)	91.22(12)	Ru(3)-S(1)-Ru(4)	66.54(3)
S(2)-Ru(1)-C(1)	159.70(11)	Ru(1)-S(2)-Ru(2)	68.74(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	91.141(16)	Ru(1)-S(2)-Ru(3)	104.31(4)
Ru(1)-Ru(2)-S(1)	55.92(3)	Ru(1)-S(2)-Ru(4)	68.36(3)
Ru(1)-Ru(2)-S(2)	56.35(3)	Ru(2)-S(2)-Ru(3)	67.29(3)
Ru(3)-Ru(2)-S(1)	57.32(3)	Ru(2)-S(2)-Ru(4)	103.73(4)
Ru(3)-Ru(2)-S(2)	57.63(3)	Ru(3)-S(2)-Ru(4)	66.57(3)
Ru(3)-Ru(2)-C(6)	58.93(13)	Ru(1)-C(1)-N(1)	124.6(3)
S(1)-Ru(2)-S(2)	77.08(4)	Ru(1)-C(1)-N(2)	122.1(3)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	89.623(17)	N(1)-C(1)-N(2)	113.2(4)
Ru(2)-Ru(3)-S(1)	55.63(3)	Ru(2)-C(6)-Ru(3)	77.43(15)
Ru(2)-Ru(3)-S(2)	55.07(3)	Ru(2)-C(6)-O(6)	155.9(4)
Ru(2)-Ru(3)-C(6)	43.64(11)	Ru(3)-C(6)-O(6)	126.4(4)
Ru(4)-Ru(3)-S(1)	56.19(3)	Ru(3)-C(7)-Ru(4)	83.32(17)
Ru(4)-Ru(3)-S(2)	55.98(3)	Ru(3)-C(7)-O(7)	135.5(4)
Ru(4)-Ru(3)-C(7)	46.61(14)	Ru(4)-C(7)-O(7)	141.2(4)
C(1)-Ru(3)-S(2)	74.88(4)	C(1)-N(1)-C(2)	124.9(4)
C(6)-Ru(3)-C(7)	178.96(18)	C(1)-N(1)-C(3)	123.9(4)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	91.241(17)	C(2)-N(1)-C(3)	110.7(4)
Ru(1)-Ru(4)-S(1)	55.70(3)	C(1)-N(2)-C(4)	123.6(4)
Ru(1)-Ru(4)-S(2)	56.00(3)	C(1)-N(2)-C(5)	123.1(5)
Ru(3)-Ru(4)-S(1)	57.27(3)	C(4)-N(2)-C(5)	112.3(5)

7.3 Autoklavenreaktion bei 140 °C[140]

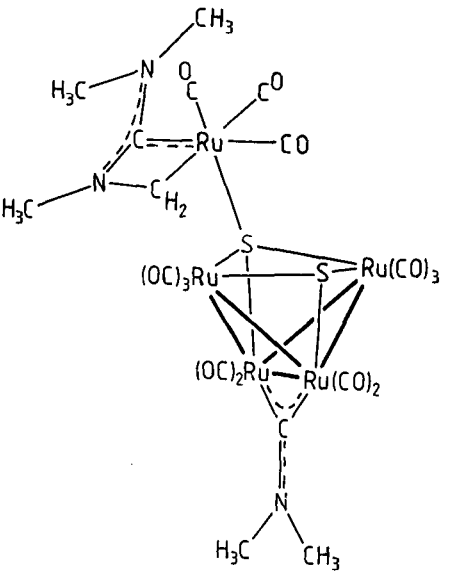
7.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-}S)[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (35), $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CNMe_2)_2(\mu_4\text{-}S)_2$ (36) und $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_6(\mu_4\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}Me_2NCNMeCH_2CNMe_2)$ (37)

Führt man die thermische Reaktion von Dodecacarbonyltriruthenium und Tetramethylthioharnstoff bei 140 °C im Edelstahlautoklaven durch, werden neben **30** die neuen Cluster **35** - **37** erhalten (Abb. 38). Die bei milderen Bedingungen gebildeten Verbindungen **31** - **34** werden unter diesen Reaktionsbedingungen nicht mehr gefunden. Nach der dünnschichtchromatographischen Isolierung und anschließender Kristallisation aus Dichlormethan fällt **35** in Form orangeroter Mikrokristallite an, während **36** und **37** als rotbraune Kristalle isoliert werden.

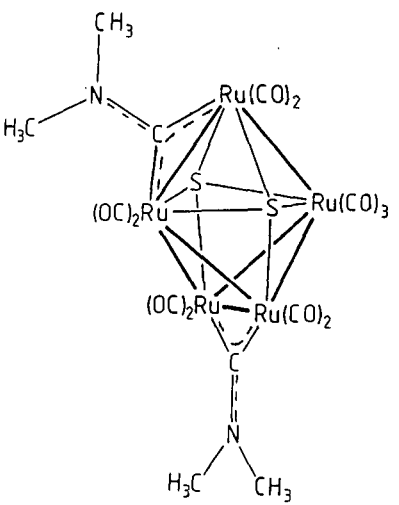
Im Bereich der ν(CO)-Absorptionen des IR-Spektrums von **35** (Tab. 22) erscheinen nur Absorptionen terminaler Carbonylliganden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum werden die Resonanzsignale zweier Methylgruppen bei tiefem Feld (4.47 ppm, 4.44 ppm) gefunden. Sie sind für einen Dimethylaminocarbinliganden typisch. Zusätzlich werden bei 3.16 ppm das Singulettsignal zweier Methylgruppen und bei 3.09 ppm das einer Methylgruppe registriert. Die Dublettsignale zweier Methylenprotonen bei 2.94 ppm und bei 2.03 ppm vervollständigen das Protonenresonanzspektrum. Hydridische Signale werden nicht gefunden. Die Signale der bei höherem Feld auftretenden drei Methylgruppen und die der Methylengruppe deuten auf einen Metallacyclus $Ru(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ hin; die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen sind identisch mit den ent-



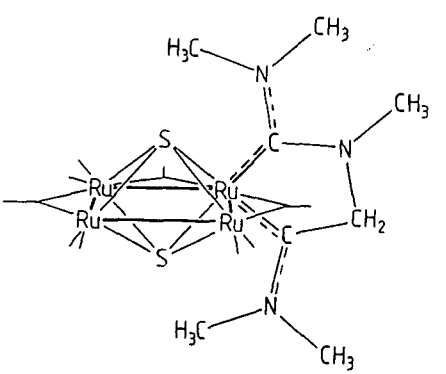
30



35



36



37

Abb. 38: Isolierte Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff in THF bei 140 °C

Tab. 22: IR- und ^{1}H-NMR-Spektren von **35** - **37**[140]

	IR / cm^{-1}		^{1}H-NMR[d]
	υ(CO)[a]	υ(CN)[b]	
35	2096m, 2069sh,w, 2054vs, 2038w, 2017m, 2005vs, 1988s, 1961w, 1929m, 1907w	1606m, 1532m	4.47 (s,3H,CH_3), 4.44 (s,3H, CH_3), 3.16 (s,6H,2 CH_3), 3.09 (s,3H,CH_3), 2.94 (d,1H,J = 5.2, CHH), 2.03 (d,1H,J = 5.2,CHH)
36	2065w, 2050vw, 2031m, 2017vs, 2006m, 1987s, 1975m, 1966vw, 1939m	1594m, 1568m	4.52 (s,6H,2CH_3), 4.24 (s,3H, CH_3), 3.57 (s,3H,CH_3)
37[c,e]	2054m, 2017vs, 2003s, 1994sh,s, 1994sh,m, 1927w, 1872w, 1834w, 1804w, 1779w	1636w, 1536w	4.79 (s,2H,CH_2), 3.47 (s,3H, CH_3), 3.25 (s,3H,CH_3), 2.64 (s,6H,2 CH_3), 2.63 (s,3H,CH_3)

[a] in Cyclohexan, [b] als KBr-Preßling, [c] υ(CO)-Schwingungen in CH_2Cl_2, [d] 200 MHz, δ / ppm, J / Hz, in $CDCl_3$, [e] 400 MHz, δ / ppm, in CDCl

sprechenden Signalen in **30** (Tab. 17) und lassen in Analogie dazu auf das Fragment μ_3-SRu(CO)$_3$(η^2-CH_2NMeCNMe$_2$) in **35** schließen.

Auch im υ(CO)-Bereich des IR-Spektrums von **36** treten ausschließlich Absorptionen terminaler Carbonylgruppen auf. Im ^{1}H-NMR-Spektrum werden bei tiefem Feld das Singulettsignal zweier Methylgruppen (4.52 ppm) bzw. zwei Singulettsignale von Methylgruppen (4.24 ppm, 3.57 ppm) gefunden. Sie werden von zwei unterschiedlich am Clustergerüst von **36** koordinierten Dimethylamino-

carbinliganden hervorgerufen.

Cluster **37** löst sich nur in polaren Lösungsmitteln. Das in Dichlormethan aufgenommene IR-Spektrum (Tab. 22) zeigt neben den ν(CO)-Absorptionen terminaler Carbonylliganden auch vier Absorptionen verbrückender Carbonylgruppen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **37** werden für die Protonen der fünf N-ständigen Methylgruppen vier Singulettsignale im Verhältnis 2:1:1:1 gefunden. Zwei chemisch äquivolente Methylenprotonen geben Anlaß zu einem scharfen Singulett bei tiefem Feld (4.79 ppm). Im Hydridbereich des Spektrums treten keine Signale auf.

Der fünfkernige Komplex **36** ist auch durch Pyrolyse von **30** zugänglich (Abb. 39). Verbindung **30** zeigt in Lösung eine bemerkenswerte thermische Stabilität. Erst bei Temperaturen über 140 °C tritt langsam eine Reaktion auf. Aus der nach sieben Stunden abgebrochenen Reaktion werden neben nicht umgesetztem **30** als Pyrolyseprodukte die Cluster **36** und $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ (**38**) dünnschichtchromatographisch isoliert. Die Charakterisierung der bekannten Verbindung **38** erfolgt durch den Vergleich der IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 26) mit den aus der Literatur[141] bekannten Werten; die Daten stimmen in allen Einzelheiten überein.

Die Pyrolyse von Verbindung **35** erfolgt bei Temperaturen ab 140 °C im Druckschlenkrohr. Nach der dünnschichtchromatographischen Trennung des Reakionsgemisches wird als Pyrolyseprodukt Cluster **36** isoliert (Abb. 39).

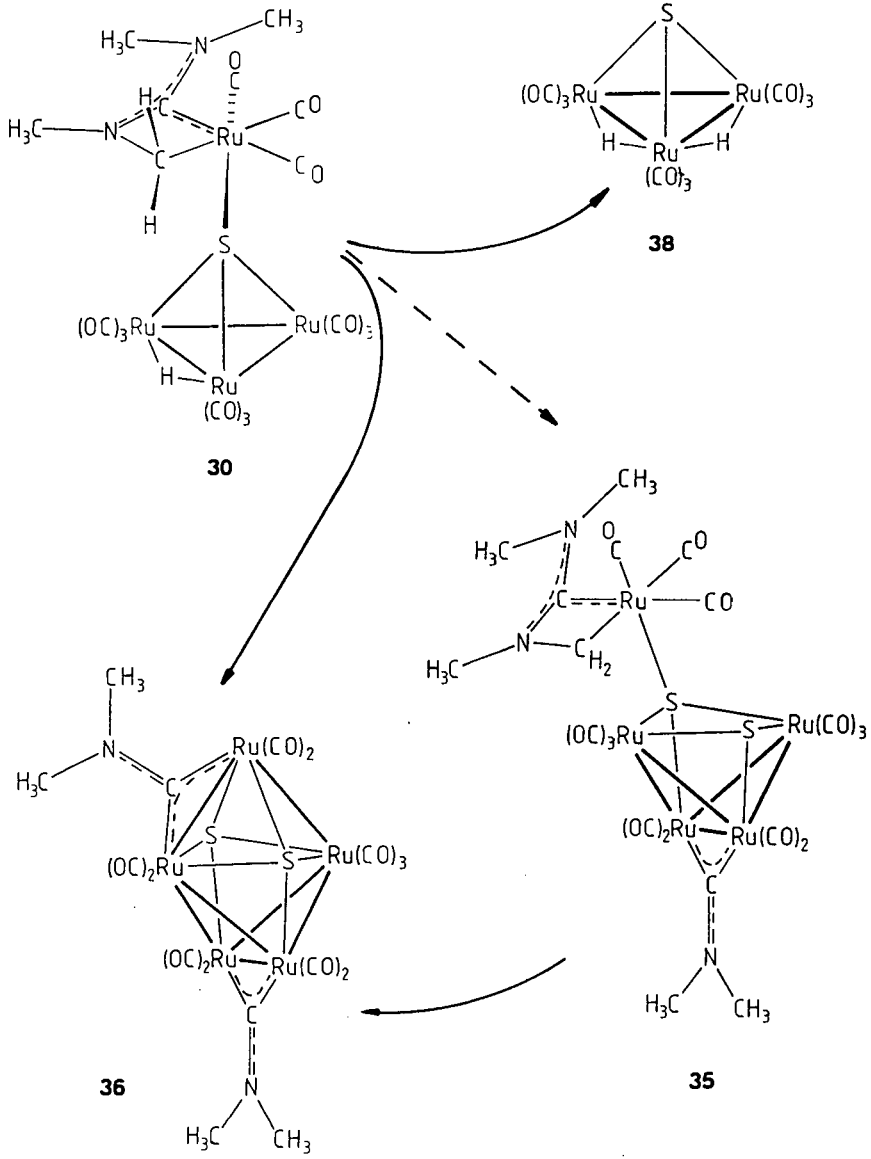


Abb. 39: Thermolyse von **30** *und* **35** *bei 140 °C in THF*

7.3.2 Molekülstrukturen von $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-}S)[\mu_2\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (35) und $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CNMe_2)_2(\mu_4\text{-}S)_2$ (36)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **35** wurden aus einer Dichlormethan-Pentan-Lösung gezogen. Die Strukturuntersuchung zeigte, daß neben Molekülen von **35** auch zu einem kleinen Teil (Besetzungsfaktor 0.2) Methylenchlorid fehlgeordnet im Kristall vorhanden war. Die Molekülstruktur von **35** ist in Abb. 40 angegeben, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. 23.

Das Metallgerüst von **35** besteht aus vier Rutheniumatomen in „butterfly"-Anordnung. Der Diederwinkel zwischen den beiden kantenverknüpften Rutheniumdreiecken beträgt 82.8(1)°. Die Kante Ru(1)-Ru(2) wird durch einen Dimethylaminocarbinliganden überbrückt. Die Bindungslängen Ru(1)-Ru(2) [2.756(3) Å], Ru(1)-C(1) bzw. Ru(2)-C(1) [je 1.97(2) Å] und C(1)-N(1) [1.29(3) Å] liegen im Erwartungsbereich für ein solches Fragment[142]. Die Abstände von Ru(1) und Ru(2) zu den restlichen beiden Metallatomen sind signifikant [2.949(3) - 3.020(3) Å] größer. Die offenen Seiten des Metallgerüstes, Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) und Ru(1)-Ru(2)-Ru(4), werden jeweils von zwei Schwefelatomen symmetrisch überkappt. Ru(1) und Ru(2) haben je zwei, Ru(3) und Ru(4) je drei terminale Carbonylliganden. An S(1) ist, vergleichbar zu **30**, ein weiteres Rutheniumatom mit drei Carbonylen und einem η^2-$CH_2NMeCNMe_2$-Liganden koordiniert. Während Ru(5) und die Carbonyle C(51)-O(51) und C(52-O(52) eindeutig bestimmt werden konnten, wurde die Identifizierung der übrigen in der Nähe von Ru(5) aufgefundenen Atome durch eine Fehlordnung im Kristall erschwert. Bis auf die Atome des η^2-$CH_2NMeCNMe_2$-Liganden so-

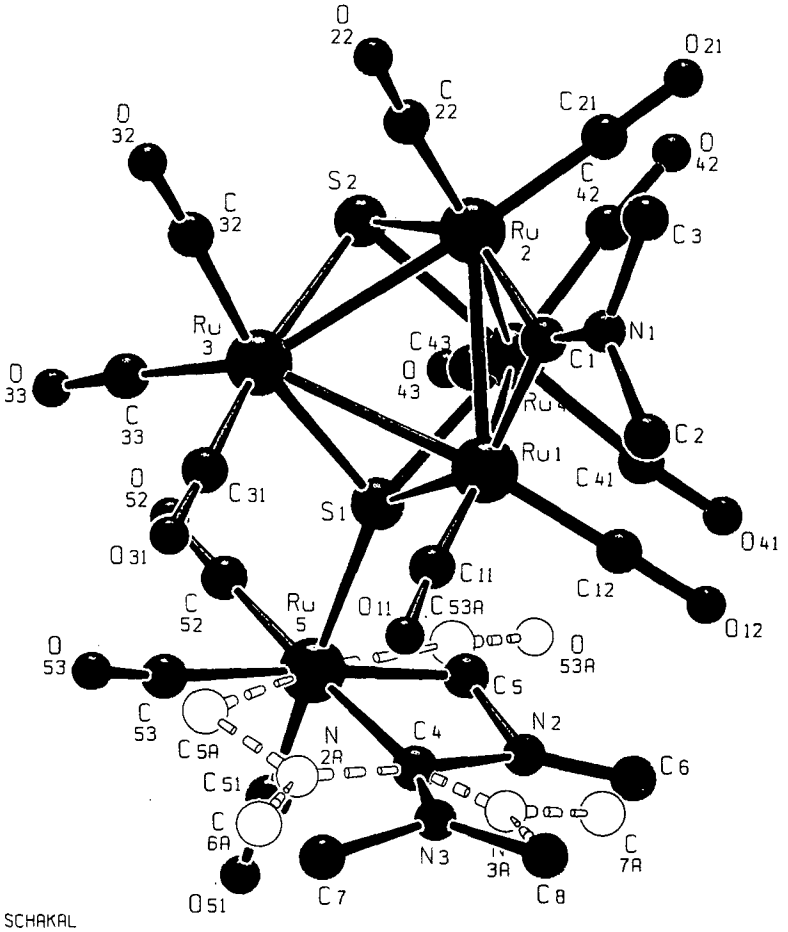


Abb. 37: SCHAKAL-PLOT [113] von

$Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-}S)[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ **(35)** *[140]*

*(**35** ausgezeichnet, fehlgeordnete Atome als Kreise)*

Tab. 23: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von

$Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-}S)[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (35) [140]

(Fehlgeordnete Atome sind mit A bezeichnet)

Ru(1)-Ru(2)	2.756(3)	Ru(5)-C(53A)	2.15(8)
Ru(1)-Ru(3)	2.996(3)	C(1)-N(1)	1.29(3)
Ru(1)-Ru(4)	3.020(3)	N(1)-C(2)	1.53(3)
Ru(1)-S(1)	2.350(6)	N(1)-C(3)	1.48(3)
Ru(1)-C(1)	1.97(3)	C(4)-N(2)	1.71(7)
Ru(1)-C(11)	1.81(3)	C(4)-N(2A)	1.61(8)
Ru(1)-C(12)	1.82(4)	C(4)-N(3)	1.19(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.958(3)	C(4)-N(3A)	1.24(6)
Ru(2)-Ru(4)	2.949(3)	N(2)-C(5)	1.47(9)
Ru(2)-S(2)	2.383(7)	N(2)-C(6)	1.30(9)
Ru(2)-C(1)	1.974(22)	N(2A)-C(5A)	1.51(9)
Ru(2)-C(21)	1.88(3)	N(2A)-C(6A)	1.59(10)
Ru(2)-C(22)	1.88(3)	N(3)-C(7)	1.63(8)
Ru(3)-S(1)	2.421(7)	N(3)-C(8)	1.57(6)
Ru(3)-S(2)	2.428(7)	N(3A)-C(7A)	1.47(11)
Ru(3)-C(31)	1.96(3)	N(3A)-C(8)	1.55(6)
Ru(3)-C(32)	1.95(4)	C(11)-O(11)	1.18(4)
Ru(3)-C(33)	2.00(4)	C(12)-O(12)	1.19(4)
Ru(4)-S(1)	2.423(7)	C(21)-O(21)	1.14(4)
Ru(4)-S(2)	2.411(7)	C(22)-O(22)	1.12(4)
Ru(4)-C(41)	1.91(3)	C(31)-O(31)	1.10(4)
Ru(4)-C(42)	1.87(3)	C(32)-O(32)	1.12(5)
Ru(4)-C(43)	1.890(25)	C(33)-O(33)	1.09(4)
Ru(5)-S(1)	2.454(6)	C(41)-O(41)	1.15(4)
Ru(5)-C(4)	2.09(3)	C(42)-O(42)	1.16(4)
Ru(5)-C(5)	1.94(5)	C(43)-O(43)	1.08(3)
Ru(5)-C(5A)	1.91(7)	C(51)-O(51)	1.11(4)
Ru(5)-C(51)	1.86(3)	C(52)-O(52)	1.15(4)
Ru(5)-C(52)	1.81(3)	C(53)-O(53)	1.06(11)
Ru(5)-C(53)	2.06(9)	C(53A)-O(53A)	1.11(10)

Tab. 23 (Fortsetzung)

Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	61.72(7)	C(52)-Ru(5)-C(53)	83(3)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	61.19(7)	C(52)-Ru(5)-C(53A)	88(2)
Ru(2)-Ru(1)-S(1)	94.90(17)	C(53)-Ru(5)-C(53A)	170(3)
Ru(2)-Ru(1)-C(1)	45.7(6)	Ru(1)-S(1)-Ru(3)	77.8(2)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	71.01(7)	Ru(1)-S(1)-Ru(4)	78.5 (2)
Ru(3)-Ru(1)-S(1)	52.16(17)	Ru(1)-S(1)-Ru(5)	136.9(3)
Ru(3)-Ru(1)-C(1)	98.1(7)	Ru(3)-S(1)-Ru(4)	92.3(2)
Ru(4)-Ru(1)-S(1)	51.83(16)	Ru(3)-S(1)-Ru(5)	127.6(3)
Ru(4)-Ru(1)-C(1)	97.8(7)	Ru(4)-S(1)-Ru(5)	126.5(3)
S(1)-Ru(1)-C(1)	140.6(7)	Ru(2)-S(2)-Ru(3)	75.9(2)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	63.13(7)	Ru(2)-S(2)-Ru(4)	75.9(2)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	63.83(7)	Ru(3)-S(2)-Ru(4)	92.46(2)
Ru(1)-Ru(2)-S(2)	97.52(18)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	88.6(9)
Ru(1)-Ru(2)-C(1)	45.7(7)	Ru(1)-C(1)-N(1)	136(2)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	72.54(7)	Ru(2)-C(1)-N(1)	136(2)
Ru(3)-Ru(2)-S(2)	52.76(17)	C(1)-N(1)-C(2)	123(2)
Ru(3)-Ru(2)-C(1)	99.3(7)	C(1)-N(1)-C(3)	123(2)
Ru(4)-Ru(2)-S(2)	52.48(17)	C(2)-N(1)-C(3)	114(2)
Ru(4)-Ru(2)-C(1)	100.1(8)	Ru(5)-C(4)-N(2)	88(3)
S(2)-Ru(2)-C(1)	143.2(7)	Ru(5)-C(4)-N(2A)	83(3)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	55.15(7)	Ru(5)-C(4)-N(3)	155(4)
Ru(1)-Ru(3)-S(1)	50.06(15)	Ru(5)-C(4)-N(3A)	155(4)
Ru(1)-Ru(3)-S(2)	90.47(17)	N(2)-C(4)-N(2A)	170(3)
Ru(2)-Ru(3)-S(1)	88.48(16)	N(2)-C(4)-N(3)	117(4)
Ru(2)-Ru(3)-S(2)	51.37(16)	N(2)-C(4)-N(3A)	68(4)
S(1)-Ru(3)-S(2)	84.8(2)	N(2A)-C(4)-N(3)	71(4)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	54.99(7)	N(2A)-C(4)-N(3A)	120(4)
Ru(1)-Ru(4)-S(1)	49.69(15)	N(3)-C(4)-N(3A)	48(4)
Ru(1)-Ru(4)-S(2)	90.22(18)	C(4)-N(2)-C(5)	97(4)
Ru(2)-Ru(4)-S(1)	88.64(17)	C(4)-N(2)-C(6)	137(5)
Ru(2)-Ru(4)-S(2)	51.60(17)	C(5)-N(2)-C(6)	123(6)
S(1)-Ru(4)-S(2)	85.1(2)	C(4)-N(2A)-C(5A)	106(5)
S(1)-Ru(5)-C(4)	86.6(7)	C(4)-N(2A)-C(6A)	137(5)

Tabelle 23 (Fortsetzung)

S(1)-Ru(5)-C(5)	87.7(15)	C(5A)-N(2A)-C(6A)	115(5)
S(1)-Ru(5)-C(5A)	91(2)	Ru(5)-C(5)-N(2)	100(4)
S(1)-Ru(5)-C(51)	177.8(10)	Ru(5)-C(5A)-N(2A)	92(4)
S(1)-Ru(5)-C(52)	89.6(10)	C(4)-N(3)-C(7)	115(5)
S(1)-Ru(5)-C(53)	89(2)	C(4)-N(3)-C(8)	137(5)
S(1)-Ru(5)-C(53A)	89.6(19)	C(7)-N(3)-C(8)	107(4)
C(4)-Ru(5)-C(5)	73(2)	C(4)-N(3A)-C(7A)	115(5)
C(4)-Ru(5)-C(5A)	78(2)	C(4)-N(3A)-C(8)	133(5)
C(4)-Ru(5)-C(51)	92.7(11)	C(7A)-N(3A)-C(8)	110(5)
C(4)-Ru(5)-C(52)	176.1(12)	Ru(1)-C(11)-O(11)	174(3)
C(4)-Ru(5)-C(53)	96(3)	Ru(1)-C(12)-O(12)	178(3)
C(4)-Ru(5)-C(53A)	93(2)	Ru(2)-C(21)-O(21)	178(2)
C(5)-Ru(5)-C(5A)	150(3)	Ru(2)-C(22)-O(22)	176(2)
C(5)-Ru(5)-C(51)	90.1(18)	Ru(3)-C(31)-O(31)	174(2)
C(5)-Ru(5)-C(52)	108(2)	Ru(3)-C(32)-O(32)	176(3)
C(5)-Ru(5)-C(53)	168(3)	Ru(3)-C(33)-O(33)	176(3)
C(5)-Ru(5)-C(53A)	19(3)	Ru(4)-C(41)-O(41)	171(2)
C(5A)-Ru(5)-C(51)	91(2)	Ru(4)-C(42)-O(42)	175 2)
C(5A)-Ru(5)-C(52)	102(2)	Ru(4)-C(43)-O(43)	176(3)
C(5A)-Ru(5)-C(53)	18(3)	Ru(5)-C(51)-O(51)	177(3)
C(5A)-Ru(5)-C(53A)	170(3)	Ru(5)-C(52)-O(52)	178(3)
C(51)-Ru(5)-C(52)	91.1(13)	Ru(5)-C(53)-O(53)	173(8)
C(51)-Ru(5)-C(53)	92(3)	Ru(5)-C(53A)-O(53A)	169(7)
C(51)-Ru(5)-C(53A)	88(2)		

wie C(53) und O(53) ist das Molekül **35** spiegelsymmetrisch in Bezug auf die durch Ru(1), Ru(2), S(1), S(2) und Ru(5) definierte Ebene. Demnach ist **35** der Punktgruppe C_1 zuzuordnen. Im Kristall treten beide Enantiomere von **35** auf; da beide Enantiomere der Verbindung sich nur geringfügig im Bereich $Ru(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ unterscheiden, wurden sie ungeordnet in das

Kristallgitter eingebaut. Im untersuchten Kristall lag ein Enantiomerengemisch von 6 : 4 vor; die Atomlagen der betroffenen Liganden konnten nur ungenau bestimmt werden. Die Aufsicht auf die durch die Atome Ru(5)-C(52)-N(1) definierte Ebene zeigt als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eine Überlagerung der betreffenden Molekülteile der Enantiomere (Abb. 41).

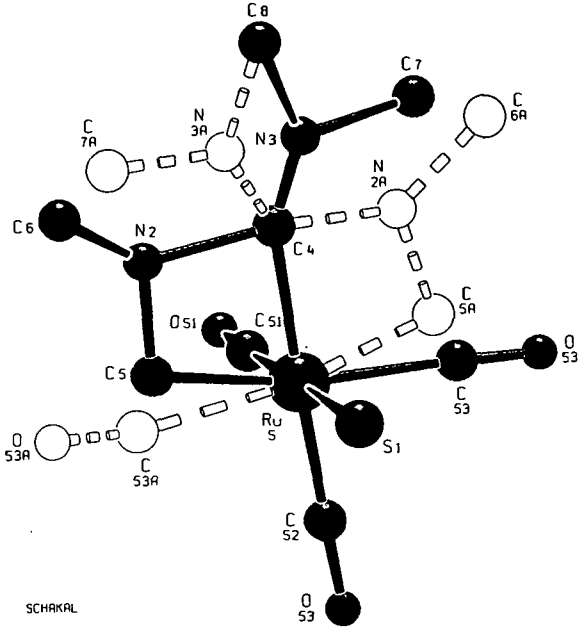


Abb. 41: Aufsicht (SCHAKAL-PLOT[113]) auf den fehlgeordneten Teil von $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-}S)[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ **(35)** [140]
*(**35** ausgezeichnet, fehlgeordnete Atome als Kreise)*

Die Molekülstruktur von **36** ist in Abb. 42 dargestellt, wichtige Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tabelle 24. Das ebenfalls in der asymmetrischen Einheit enthaltene Dichlormethanmolekül ist nicht angegeben.

In **36** nehmen fünf Rutheniumatome die Struktur eines überbrückten „butterfly"-Gerüstes[143] ein; dieser Strukturtyp wird auch als zweifach reduzierte pentagonale Bipyramide bezeichnet[144]. In **36** ergänzen zwei μ_4-Sulfidoliganden das Metallgerüst zu einer pentagonalen Bipyramide. Zwei Kanten, Ru(1)-Ru(2) und Ru(3)-Ru(4), werden jeweils durch Dimethylaminocarbinliganden verbrückt. Die korrespondierenden Metall-Metallbindungen [2.757(1) Å bzw. 2.689(1) Å] sind gegenüber den nichtverbrückten Metall-Metallbindungen [2.886(1) Å - 2.970(1) Å] deutlich verkürzt. Darüberhinaus wird das Rutheniumgerüst durch elf terminale Carbonyle abgesättigt: Ru(1) bis Ru(4) haben je zwei, Ru(5) drei Carbonylliganden. Das Molekül ist annähernd spiegelsymmetrisch in Bezug auf die durch die Atome Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)-S(1)-S(2) aufgespannte Ebene. Die Nichtwasserstoffatome der beiden Diaminocarbinliganden liegen in einer Ebene mit den an sie koordinierten Rutheniumatome. Die Bindungsabstände Ru-CN [1.984(9) Å - 2.048(8) Å] weisen wie die Abstände Ru_2C-N [C(1)-N(1): 1.285(11) Å, C(4)-N(2): 1.271(12) Å] auf eine Delokalisierung der π-Elektronen auf alle vier Atome hin.

Mit Kenntnis der Molekülstrukturen läßt sich **35** leicht als Vorstufe von **36** verstehen: formal geht **36** aus **35** durch Abspaltung von drei Carbonylliganden und durch Eliminierung eines Methyliminmoleküls hervor (Abb. 43). Neue Bindungen werden zwischen dem freien Elektronenpaar des zweiten Schwefelatoms und dem fünften Rutheniumatom und von diesem zu den benachbarten Metallatomen ausgebildet. Der durch Eliminierung des Methylimins entstandene Diaminocarbinligand greift unter Verbrückung ein zweites

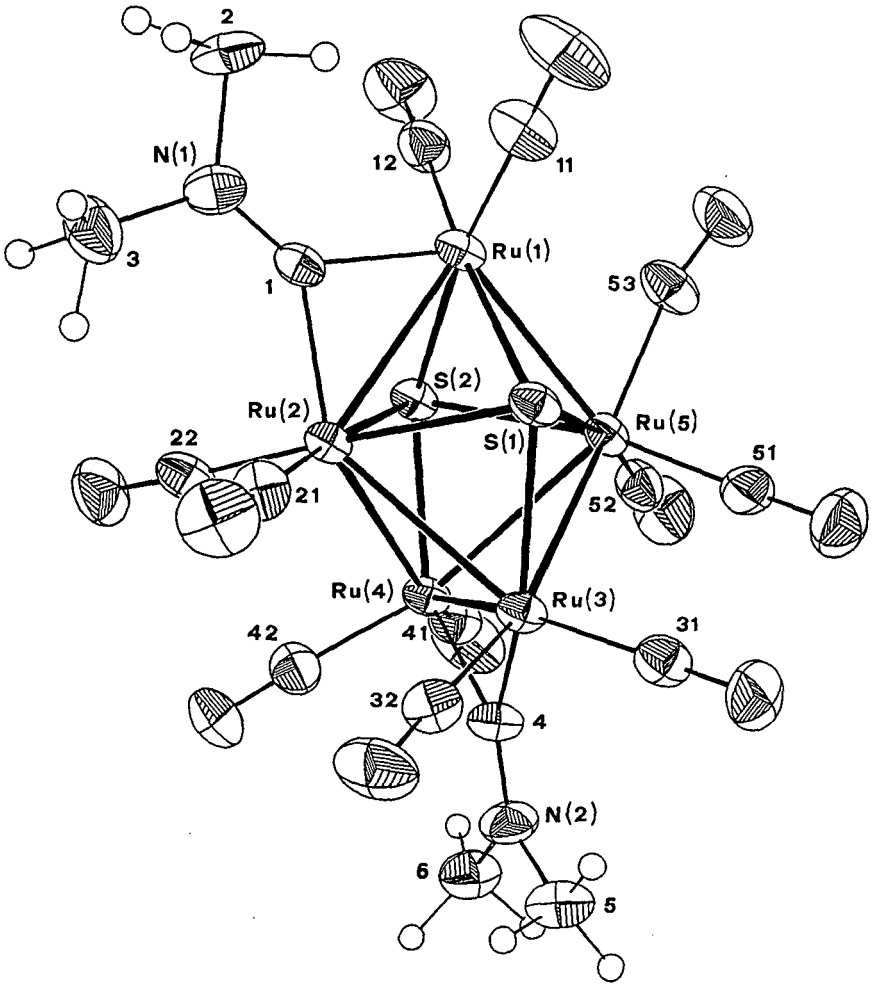


Abb. 42: ORTEP-PLOT [67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CNMe_2)_2(\mu_4\text{-}S)_2$ (36) [140]

Tab. 24: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von

$Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CNMe_2)_2(\mu_4\text{-}S)_2$ **(36)** [140]

Ru(1)-Ru(2)	2.7569(10)	Ru(3)-C(31)	1.873(10)
Ru(1)-Ru(5)	2.8860(11)	Ru(3)-C(32)	1.852(10)
Ru(1)-S(1)	2.4466(22)	Ru(4)-Ru(5)	2.9700(11)
Ru(1)-S(2)	2.4541(22)	Ru(4)-S(2)	2.4149(22)
Ru(1)-C(1)	1.986(8)	Ru(4)-C(4)	1.984(9)
Ru(1)-C(11)	1.860(10)	Ru(4)-C(41)	1.902(11)
Ru(1)-C(12)	1.879(9)	Ru(4)-C(42)	1.843(10)
Ru(2)-Ru(3)	2.9626(11)	Ru(5)-S(1)	2.4874(23)
Ru(2)-Ru(4)	2.9627(11)	Ru(5)-S(2)	2.4740(22)
Ru(2)-S(1)	2.5144(22)	Ru(5)-C(51)	1.887(10)
Ru(2)-S(2)	2.5118(22)	Ru(5)-C(52)	1.919(10)
Ru(2)-C(1)	2.048(8)	Ru(5)-C(53)	1.963(10)
Ru(2)-C(21)	1.872(9)	C(1)-N(1)	1.285(11)
Ru(2)-C(22)	1.866(10)	N(1)-C(2)	1.479(13)
Ru(3)-Ru(4)	2.6890(10)	N(1)-C(3)	1.462(13)
Ru(3)-Ru(5)	2.9654(11)	C(4)-N(2)	1.271(12)
Ru(3)-S(1)	2.4208(22)	N(2)-C(5)	1.481(14)
Ru(3)-C(4)	1.999(9)	N(2)-C(6)	1.461(14)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(5)	77.93(3)	Ru(3)-Ru(4)-S(2)	98.31(6)
Ru(2)-Ru(1)-S(1)	57.42(5)	Ru(3)-Ru(4)-C(4)	47.8(3)
Ru(2)-Ru(1)-S(2)	57.28(5)	Ru(5)-Ru(4)-S(2)	53.50(5)
Ru(2)-Ru(1)-C(1)	47.84(23)	Ru(5)-Ru(4)-C(4)	95.3(3)
Ru(5)-Ru(1)-S(1)	54.86(6)	S(2)-Ru(4)-C(4)	144.6(3)
Ru(5)-Ru(1)-S(2)	54.48(5)	Ru(1)-Ru(5)-Ru(3)	96.32(3)
Ru(5)-Ru(1)-C(1)	125.77(24)	Ru(1)-Ru(5)-Ru(4)	96.42(3)
S(1)-Ru(1)-S(2)	87.98(7)	Ru(1)-Ru(5)-S(1)	53.55(5)
S(1)-Ru(1)-C(1)	89.41(24)	Ru(1)-Ru(5)-S(2)	53.83(5)
S(2)-Ru(1)-C(1)	89.53(23)	Ru(3)-Ru(5)-Ru(4)	53.878(23)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	99.27(3)	Ru(3)-Ru(5)-S(1)	51.81(5)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	99.48(3)	Ru(3)-Ru(5)-S(2)	90.10(5)
Ru(1)-Ru(2)-S(1)	55.08(5)	Ru(4)-Ru(5)-S(1)	90.18(6)

Tab. 24 (Fortsetzung)

Ru(1)-Ru(2)-S(2)	55.29(5)	Ru(4)-Ru(5)-S(2)	51.69(5)
Ru(1)-Ru(2)-C(1)	45.96(23)	S(1)-Ru(5)-S(2)	86.63(7)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	53.978(24)	Ru(1)-S(1)-Ru(2)	67.50(6)
Ru(3)-Ru(2)-S(1)	51.67(5)	Ru(1)-S(1)-Ru(3)	127.20(9)
Ru(3)-Ru(2)-S(2)	89.44(6)	Ru(1)-S(1)-Ru(5)	71.59(6)
Ru(3)-Ru(2)-C(1)	137.86(23)	Ru(2)-S(1)-Ru(3)	73.75(6)
Ru(4)-Ru(2)-S(1)	89.83(6)	Ru(2)-S(1)-Ru(5)	90.43(7)
Ru(4)-Ru(2)-S(2)	51.55(5)	Ru(3)-S(1)-Ru(5)	74.33(7)
Ru(4)-Ru(2)-C(1)	138.11(22)	Ru(1)-S(2)-Ru(2)	67.43(6)
S(1)-Ru(2)-S(2)	85.24(7)	Ru(1)-S(2)-Ru(4)	127.48(9)
S(1)-Ru(2)-C(1)	86.19(24)	Ru(1)-S(2)-Ru(5)	71.69(6)
S(2)-Ru(2)-C(1)	86.56(23)	Ru(2)-S(2)-Ru(4)	73.90(6)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	63.01(3)	Ru(2)-S(2)-Ru(5)	90.80(7)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(5)	73.58(3)	Ru(4)-S(2)-Ru(5)	74.80(6)
Ru(2)-Ru(3)-S(1)	54.57(5)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	86.2(3)
Ru(2)-Ru(3)-C(4)	104.6(3)	Ru(1)-C(1)-N(1)	135.2(6)
Ru(4)-Ru(3)-Ru(5)	63.15(3)	Ru(2)-C(1)-N(1)	138.6(7)
Ru(4)-Ru(3)-S(1)	98.68(6)	C(1)-N(1)-C(2)	122.3(8)
Ru(4)-Ru(3)-C(4)	47.3(3)	C(1)-N(1)-C(3)	122.3(8)
Ru(5)-Ru(3)-S(1)	53.86(6)	C(2)-N(1)-C(3)	115.4(8)
Ru(5)-Ru(3)-C(4)	95.1(3)	Ru(3)-C(4)-Ru(4)	84.9(3)
S(1)-Ru(3)-C(4)	144.6(3)	Ru(3)-C(4)-N(2)	137.0(8)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	63.01(3)	Ru(4)-C(4)-N(2)	137.8(8)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(5)	73.51(3)	C(4)-N(2)-C(5)	123.5(9)
Ru(2)-Ru(4)-S(2)	54.55(5)	C(4)-N(2)-C(6)	124.1(9)
Ru(2)-Ru(4)-C(4)	105.0(3)	C(5)-N(2)-C(6)	112.2(8)
Ru(3)-Ru(4)-Ru(5)	62.97(3)		

Rutheniumatom an.

Die Thermolyse von **30** zu **36** (Abb. 39) verläuft vermutlich über einkernige, Ruthenium und Schwefel enthaltende Fragmente. Durch Addition eines Fragments „$Ru(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)S$" an **30** und anschließende Eliminierung

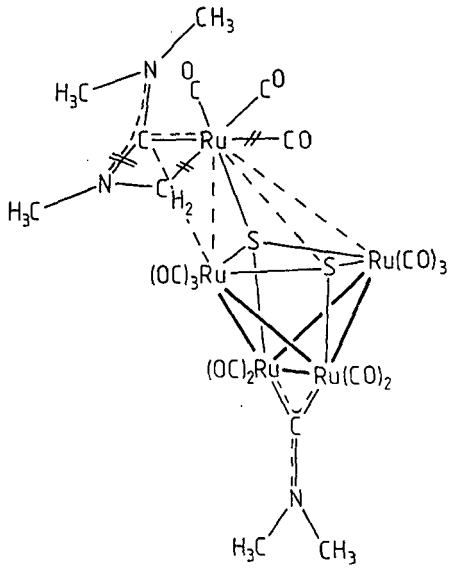


Abb. 43: Bindungsbruch (//) und Bildungsbildung (- - -) bei der Umwandlung von **35** *zu* **36**

von Kohlenmonoxid und Dimethylamin bzw. Wasserstoff und Methylimin könnte als Zwischenstufe **35** gebildet werden, welches dann unter den Reaktionsbedingungen zu **36** abreagiert und daher nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden kann.

Die schrittweise Erweiterung schwefelhaltiger n-kerniger Rutheniumcluster zu (n + 1)-kernigen Clustern gelingt in Gegenwart von $Ru(CO)_5$. So führt die Umsetzung von $Ru_5(CO)_{14}(\mu_4\text{-}S)_2$ mit $Ru(CO)_5$ unter UV-Bestrahlung zum sechskernigen Cluster $Ru_6(CO)_{17}(\mu_4\text{-}S)_2$[145]. In dieser Verbindung wird das-

selbe pentagonal bipyramidale Ru_5S_2-Clustergerüst wie in **36** ausgebildet; zusätzlich überbrückt eine $Ru(CO)_4$-Einheit eine Kante des Metallgerüstes.

7.3.3 Molekülstruktur von

$Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_6(\mu_4\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}Me_2NCNMeCH_2CNMe_2)$ (**37**)

Aus einer Dichlormethanlösung von **37** kristallisierte der Cluster in Form rotbrauner blockförmiger Kristalle aus. Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abb. 44 die Molekülstruktur von **37** abgebildet. Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 25 angegeben.

Wie bei **33** und **34** wird das Metallgerüst von **37** aus einem annähernd quadratischen Verband von vier Rutheniumatome gebildet. Drei der vier Kanten des Quadrates sind von μ_2-Carbonylliganden verbrückt. Die korrespondierenden Ruthenium-Rutheniumabstände [2.759(1) Å - 2.778(2) Å] sind signifikant gegenüber dem der vierten Kante [Ru(3)-Ru(4) 2.849(2) Å] verkürzt. Beide Seiten des Metallgerüstes sind symmetrisch von μ_4-Schwefelliganden verkappt. Die Abstände von Ru(1) zu den Schwefelatomen [2.671(3) Å, 2.695(3) Å] sind deutlich länger als die der anderen drei Metallatome zu den Schwefelatomen [2.421(3) - 2.475(4) Å]. Dieser Unterschied wird durch einen an Ru(1) koordinierten Dicarbenliganden hervorgerufen. Der Dicarbenligand besitzt bessere σ-Donor- und schlechterere π-Akzeptoreigenschaften als Carbonylliganden. Durch die höhere Elektronendichte an Ru(1) sind die Bindungen zu den Schwefelatomen im Vergleich zu denen der anderen Rutheniumatome, die jeweils noch zwei terminale Carbonyle binden, verlängert. Der Dicarbenligand bildet mit Ru(1) einen fünfgliedrigen Metallacyclus. Der Abstand von Ru(1) zu den Carbenkohlenstoffatomen C(1) und C(6) liegt mit 2.059(14) Å bzw.

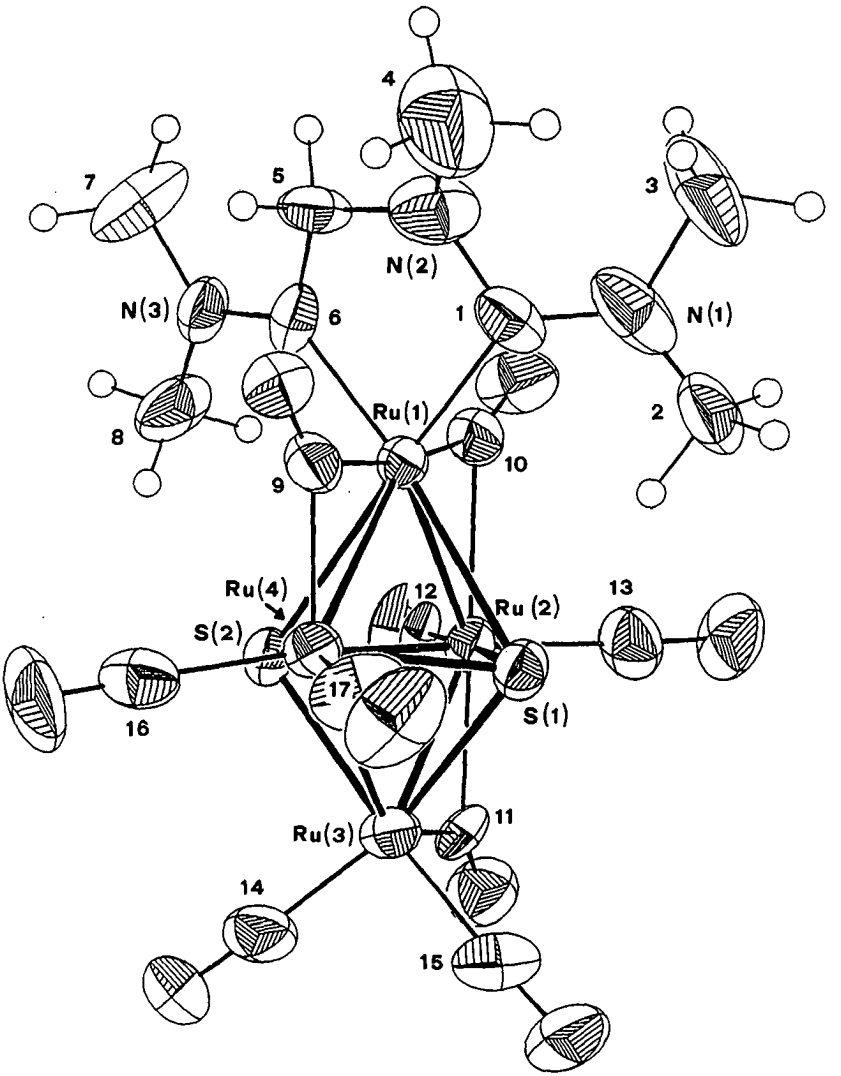


Abb. 44: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_6(\mu_4\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}Me_2NCNMeCH_2CNMe_2)$ **(37)**[140]

Tab. 25: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von

$Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_6(\mu_4\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}Me_2NCNMeCH_2CNMe_2)$ **(37)** [140]

Ru(1)-Ru(2)	2.7747(20)	Ru(4)-C(9)	1.995(15)
Ru(1)-Ru(4)	2.7777(15)	Ru(4)-C(16)	1.867(17)
Ru(1)-S(1)	2.671(3)	Ru(4)-C(17)	1.848(15)
Ru(1)-S(2)	2.695(3)	C(1)-N(1)	1.298(21)
Ru(1)-C(1)	2.059(14)	C(1)-N(2)	1.452(23)
Ru(1)-C(6)	2.008(12)	N(1)-C(2)	1.39(3)
Ru(1)-C(9)	2.145(17)	N(1)-C(3)	1.475(23)
Ru(1)-C(10)	1.969(17)	N(2)-C(4)	1.53(3)
Ru(2)-Ru(3)	2.7585(14)	N(2)-C(5)	1.402(22)
Ru(2)-S(1)	2.475(4)	C(5)-C(6)	1.448(21)
Ru(2)-S(2)	2.472(3)	C(6)-N(3)	1.346(17)
Ru(2)-C(10)	2.358(14)	N(3)-C(7)	1.450(20)
Ru(2)-C(11)	2.174(13)	N(3)-C(8)	1.439(24)
Ru(2)-C(12)	1.926(17)	C(9)-O(9)	1.173(20)
Ru(2)-C(13)	1.892(17)	C(10)-O(10)	1.130(18)
Ru(3)-Ru(4)	2.8487(15)	C(11)-O(11)	1.148(18)
Ru(3)-S(1)	2.433(3)	C(12)-O(12)	1.113(20)
Ru(3)-S(2)	2.437(3)	C(13)-O(13)	1.159(20)
Ru(3)-C(11)	2.000(12)	C(14)-O(14)	1.165(22)
Ru(3)-C(14)	1.875(18)	C(15)-O(15)	1.121(19)
Ru(3)-C(15)	1.897(16)	C(16)-O(16)	1.120(20)
Ru(4)-S(1)	2.421(3)	C(17)-O(17)	1.178(20)
Ru(4)-S(2)	2.421(4)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	86.27(5)	Ru(1)-Ru(4)-S(1)	61.37(8)
Ru(2)-Ru(1)-S(1)	54.02(9)	Ru(1)-Ru(4)-S(2)	62.00(8)
Ru(2)-Ru(1)-S(2)	53.72(8)	Ru(1)-Ru(4)-C(9)	50.2(5)
Ru(2)-Ru(1)-C(1)	129.3(5)	Ru(3)-Ru(4)-S(1)	54.27(9)
Ru(2)-Ru(1)-C(6)	131.3(4)	Ru(3)-Ru(4)-S(2)	54.36(8)
Ru(2)-Ru(1)-C(10)	56.6(4)	Ru(3)-Ru(4)-C(9)	143.4(5)
Ru(4)-Ru(1)-S(1)	52.71(7)	S(1)-Ru(4)-S(2)	78.67(12)

Tab. 25 (Fortsetzung)

Ru(4)-Ru(1)-S(2)	52.48(8)	S(1)-Ru(4)-C(9)	98.5(4)
Ru(4)-Ru(1)-C(1)	118.3(4)	S(1)-Ru(4)-C(16)	162.2(5)
Ru(4)-Ru(1)-C(6)	117.3(4)	S(1)-Ru(4)-C(17)	96.3(7)
Ru(4)-Ru(1)-C(9)	45.6(4)	S(2)-Ru(4)-C(9)	100.6(5)
S(1)-Ru(1)-S(2)	69.77(10)	C(9)-Ru(4)-C(16)	97.3(6)
S(1)-Ru(1)-C(1)	104.5(4)	C(9)-Ru(4)-C(17)	94.9(7)
S(1)-Ru(1)-C(6)	169.9(4)	C(16)-Ru(4)-C(17)	90.5(8)
S(1)-Ru(1)-C(9)	87.7(4)	Ru(1)-S(1)-Ru(2)	65.14(8)
S(1)-Ru(1)-C(10)	99.8(4)	Ru(1)-S(1)-Ru(3)	106.39(11)
S(2)-Ru(1)-C(1)	170.7(4)	Ru(1)-S(1)-Ru(4)	65.92(8)
S(2)-Ru(1)-C(6)	105.9(4)	Ru(2)-S(1)-Ru(3)	68.39(10)
S(2)-Ru(1)-C(9)	88.7(4)	Ru(2)-S(1)-Ru(4)	101.70(12)
S(2)-Ru(1)-C(10)	97.6(4)	Ru(3)-S(1)-Ru(4)	71.88(9)
C(1)-Ru(1)-C(6)	78.6(6)	Ru(1)-S(2)-Ru(2)	64.79(8)
C(1)-Ru(1)-C(9)	83.7(6)	Ru(1)-S(2)-Ru(3)	105.54(11)
C(1)-Ru(1)-C(10)	90.5(6)	Ru(1)-S(2)-Ru(4)	65.52(9)
C(6)-Ru(1)-C(9)	83.1(5)	Ru(2)-S(2)-Ru(3)	68.37(8)
C(6)-Ru(1)-C(10)	89.7(6)	Ru(2)-S(2)-Ru(4)	101.76(12)
C(9)-Ru(1)-C(10)	171.5(6)	Ru(3)-S(2)-Ru(4)	71.81(9)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	95.29(5)	Ru(1)-C(1)-N(1)	128.1(14)
Ru(1)-Ru(2)-S(1)	60.84(9)	Ru(1)-C(1)-N(2)	111.6(10)
Ru(1)-Ru(2)-S(2)	61.49(9)	N(1)-C(1)-N(2)	119.8(14)
Ru(1)-Ru(2)-C(10)	44.2(4)	C(1)-N(1)-C(2)	122.1(14)
Ru(3)-Ru(2)-S(1)	55.09(8)	C(1)-N(1)-C(3)	123.0(20)
Ru(3)-Ru(2)-S(2)	55.21(7)	C(2)-N(1)-C(3)	114.9(17)
Ru(3)-Ru(2)-C(11)	46.0(3)	C(1)-N(2)-C(4)	126.3(17)
S(1)-Ru(2)-S(2)	76.68(11)	C(1)-N(2)-C(5)	116.1(12)
S(1)-Ru(2)-C(10)	95.5(4)	C(4)-N(2)-C(5)	113.0(17)
S(1)-Ru(2)-C(13)	94.9(6)	N(2)-C(5)-C(6)	111.7(13)
S(2)-Ru(2)-C(10)	94.3(4)	Ru(1)-C(6)-C(5)	115.5(9)
S(2)-Ru(2)-C(11)	87.9(3)	Ru(1)-C(6)-N(3)	129.3(11)
C(10)-Ru(2)-C(11)	173.6(5)	C(5)-C(6)-N(3)	115.1(12)
C(10)-Ru(2)-C(12)	86.0(6)	C(6)-N(3)-C(7)	126.1(16)

Tab. 25 (Fortsetzung)

C(10)-Ru(2)-C(13)	88.2(6)	C(6)-N(3)-C(8)	120.3(12)
C(11)-Ru(2)-C(12)	87.7(5)	C(7)-N(3)-C(8)	113.2(15)
C(11)-Ru(2)-C(13)	90.6(6)	Ru(1)-C(9)-Ru(4)	84.2(6)
C(12)-Ru(2)-C(13)	89.8(7)	Ru(1)-C(9)-O(9)	136.4(11)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	85.21(5)	Ru(4)-C(9)-O(9)	139.3(12)
Ru(2)-Ru(3)-S(1)	56.52(9)	Ru(1)-C(10)-Ru(2)	79.2(5)
Ru(2)-Ru(3)-S(2)	56.42(8)	Ru(1)-C(10)-O(10)	153.3(14)
Ru(2)-Ru(3)-C(11)	51.4(4)	Ru(2)-C(10)-O(10)	126.9(13)
Ru(4)-Ru(3)-S(1)	53.86(9)	Ru(2)-C(11)-Ru(3)	82.6(4)
Ru(4)-Ru(3)-S(2)	53.83(9)	Ru(2)-C(11)-O(11)	135.9(11)
S(1)-Ru(3)-S(2)	78.11(10)	Ru(3)-C(11)-O(11)	141.3(12)
S(1)-Ru(3)-C(11)	96.4(4)	Ru(2)-C(12)-O(12)	173.9(12)
S(2)-Ru(3)-C(11)	92.9(3)	Ru(2)-C(13)-O(13)	175.3(17)
C(11)-Ru(3)-C(14)	96.5(7)	Ru(3)-C(14)-O(14)	175.6(15)
C(11)-Ru(3)-C(15)	93.0(6)	Ru(3)-C(15)-O(15)	174.2(17)
C(14)-Ru(3)-C(15)	94.2(7)	Ru(4)-C(16)-O(16)	177.6(15)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	93.22(6)	Ru(4)-C(17)-O(17)	177.7(18)

2.008(12) Å wie die Abstände C(1)-N(1) [1.30(2) Å] und C(6)-N(3) [1.35(2) Å] zwischen denen von Einfach- und von Doppelbindungen. In den bisher vorgestellten Clustern **26** - **30** sowie **33** und **34** finden sich Diaminocarbenliganden, in denen die Bindungslängen der Carben-Kohlenstoffatome zu beiden an sie gebundenen Stickstoffatomen verkürzt sind und deren π-Elektronen über vieratomige Ru-CN_2-Systeme verteilt werden. Dagegen ist in **37** das zweite Stickstoffatom N(2) nicht in das delokalisierte π-Elektronensystem von Ru(1)-C(1)-N(1) einbezogen; die Bindungslänge C(1)-N(2) entspricht mit 1.45(2) Å einer C-N-Einfachbindung. Neben den geometrischen Anforderungen des Fünfringes können auch durch die zweite Carbenfunktion hervorgerufene

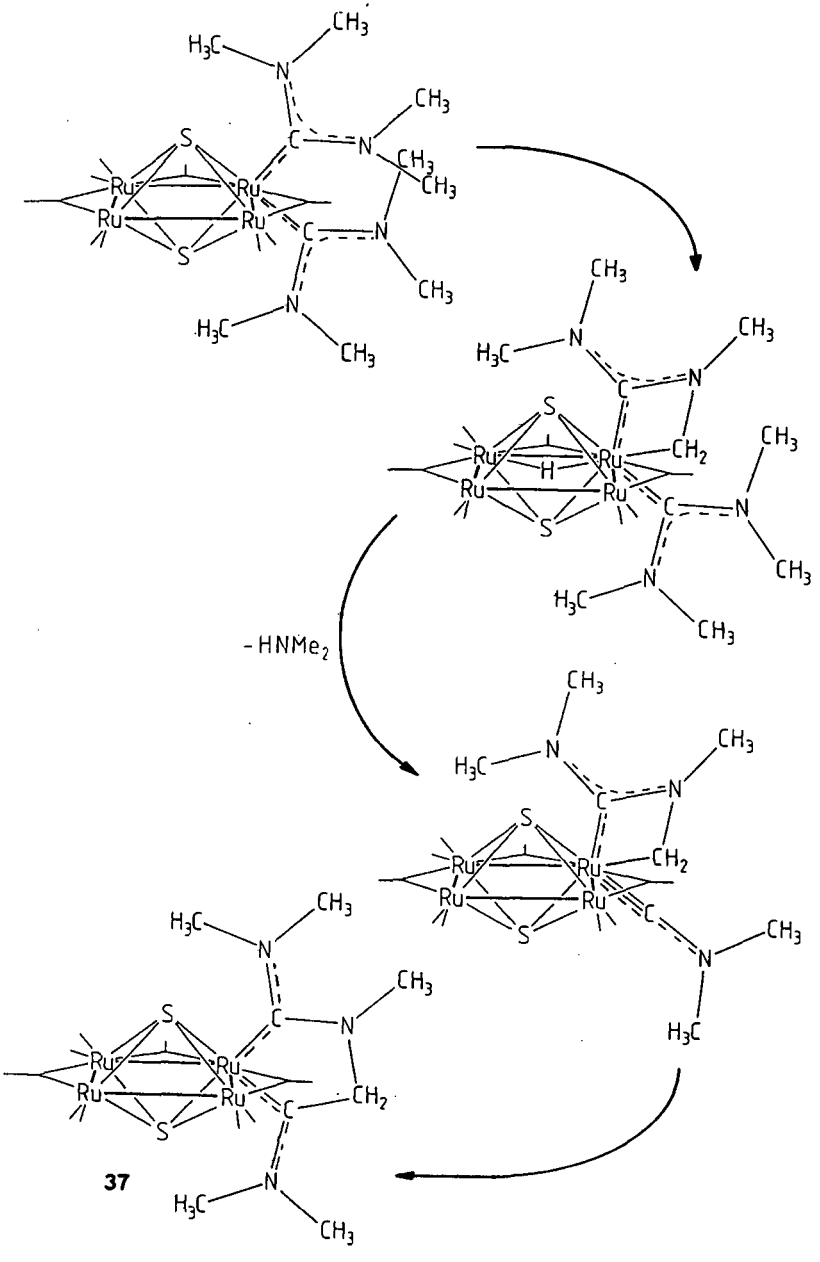


Abb. 45: Möglicher Reaktionsmechanismus der Bildung von **37**

elektronische Effekte für die Nichteinbeziehung von N(2) in das delokalisierte Elektronensystem verantwortlich sein. Die Methylenprotonen von C(5) stehen annähernd senkrecht zum Rutheniumverband und sind daher chemisch äquivalent.

Die Bildung des Dicarbenliganden in **37** läßt sich durch die in Abb. 45 dargestellte Reaktionssequenz plausibel machen. Eine noch nicht gefasste Verbindung $Ru_4(CO)_9(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]_2$, ein Isomer von **33** mit zwei an ein Rutheniumatomen gebundenen Tetramethyldiaminocarbenliganden, könnte ein Zwischenprodukt bei der Bildung von **37** sein. Über die C-H-Aktivierung einer Methylgruppe kann ein Metallacyclus $Ru(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ wie z. B. in **30** gebildet werden. Die Eliminierung von Dimethylamin kann zur Bildung eines Dimethylamincarbinliganden führen. Eine solche Umwandlung wird auch bei der thermischen Umwandlung von **35** zu **36** gefunden. Anders als bei der Pyrolyse von **35** wären aber sowohl der Metallacyclus als auch der Carbinligand an das selbe Rutheniumatom gebunden. Als letzter Reaktionsschritt kann daher der Einschub des Carbinkohlenstoffatomes in die $Ru\text{-}CH_2$-Bindung angenommen werden, der zu **37** führt.

8 Anionische schwefelhaltige Rutheniumcluster

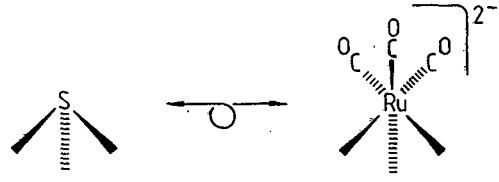
Nur zwei anionische schwefelhaltige Rutheniumcluster sind vor Beginn dieser Arbeit in der der Literatur beschrieben worden. Die pseudotetraedrischen Clusteranionen $[Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)]^{2-}$ [146] und $[(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)]^-$ (**39**)[147] werden durch Deprotonierung von $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)$ (**38**)[141] erhalten. Die Isolierung und vollständige Charakterisierung von **39** gelang über einen anderen Weg: bei der Reduktion von $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}SCH_2CH(NH_2)CO_2Et]$ mit Lithiumtriethylborhydrid wird der Cysteinsäureester bis auf den Schwefel reduzierend abgespalten und das entstehende Anion **39** kristallisiert als $N(PPh_3)_2$-Salz analysenrein aus[148].

Angesichts des Koordinationspotentials des Sulfidoliganden und der Fülle bekannter neutraler schwefelhaltiger Rutheniumcluster[149] ist es erstaunlich, daß nur zwei anionische Cluster mit Sulfidoliganden bekannt sind. Ein Sulfidoligand kann dem Metallverband eines Clusters zwei, vier oder sechs Elektronen zur Verfügung stellen. Die vielfältigen Hybridisierungsmöglichkeiten seiner s-, p- und d-Orbitale sind Ursache der flexiblen Koordinierbarkeit in Clusterverbindungen[149]. Beispielhaft seien die trigonal pyramidale Koordination als Vierelektronenligand in **38**[141], die tetraedrische Koordination als Sechselektronenligand in **29** und die tetragonal pyramidale Koordination als Vierelektronenligand in **26** genannt.

Die aus der Rutheniumchemie bekannte Vielfalt schwefelfreier Clusteranionen wie $[(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_{11}]^-$ [150,151], $[(\mu_2\text{-}H)_{(4-x)}Ru_4(CO)_{12}]^{x-}$ $(x = 1, 2, 4)$[152-154] und $[H_{(2-x)}Ru_6(CO)_{18}]^{x-}(x = 1, 2)$[155] ist bei den schwefelhaltigen Verbindungen noch nicht bekannt. Theoretisch lassen sich mögliche Strukturen schwefelhaltiger Clusteranionen des Rutheniums aus den schwefelfreien Anionen ableiten.

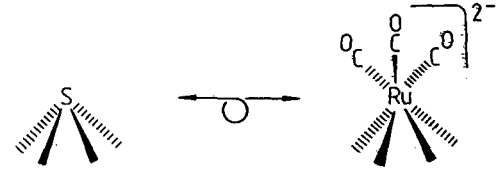
Diese Ableitung kann mit Hilfe der von *Hoffmann* entwickelten Isolobalanalogie[156] vorgenommen werden.

Ein μ_3-gebundener Sulfidoligand, der einem Clusterverband vier Elektronen zur Verfügung stellt, ist isolobal zum Fragment $[\mu_3\text{-}Ru(CO)_3]^{2-}$ [157], das dem Metallgerüst ebenfalls vier Valenzelektronen beisteuert:



Damit treten die Cluster $[(\mu_2\text{-}H)_{(4-x)}Ru_4(CO)_{12}]^{x-}$ (x = 1 - 4) mit einem tetraedrischen Metallgerüst in eine isolobale Beziehung zu den Verbindungen $[(\mu_2\text{-}H)_{(3-x)}Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)]^{1-x}$ (x = 0 - 3) mit einem pseudotetraedrischen Clustergerüst (Abb. 46).

Eine isolobale Beziehung besteht auch zwischen den Fragmenten μ_4-S und $[\mu_4\text{-}Ru(CO)_3]^{2-}$, die dem Clustergerüst jeweils vier Valenzelektronen zur Verfügung stellen:



Damit läßt sich von den oktaedrischen Rutheniumclustern $[H_{(2-x)}Ru_6(CO)_{18}]^{x-}$ (x = 0 - 2) durch den formellen Ersatz eines $[\mu_4\text{-}Ru(CO)_3]^{2-}$-Fragments durch ein Schwefelatom eine isolobale Beziehung zu der Verbindung $Ru_5(CO)_{15}(\mu_4\text{-}S)$[158] und durch den Ersatz eines Carbonylliganden durch ein Elektronenpaar zu den bisher unbekannten pseudooktaedrischen Clustern des Typs $[H_{(2-x)}Ru_5(CO)_{14}(\mu_4\text{-}S)]^{x-}$ (x = 0 - 2) herleiten (Abb. 47). Der Ersatz

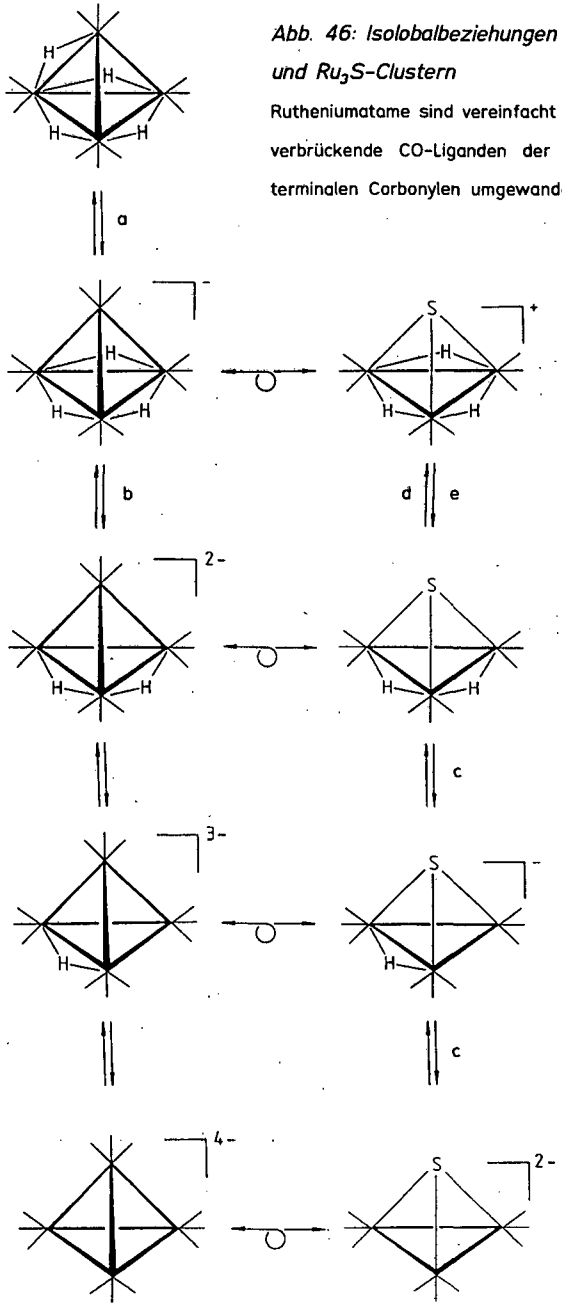


Abb. 46: Isolobalbeziehungen zwischen Ru_4- und Ru_3S-Clustern

Rutheniumatome sind vereinfacht als Punkte dargestellt, verbrückende CO-Liganden der Einfachheit halber zu terminalen Carbonylen umgewandelt. [a] KH, 50 °C[152], [b] KH, 25 °C[152–154], [c] $K[HB^{S}Bu_3]$[146], [d] konz. H_2SO_4[159], [e] H_2O[159].

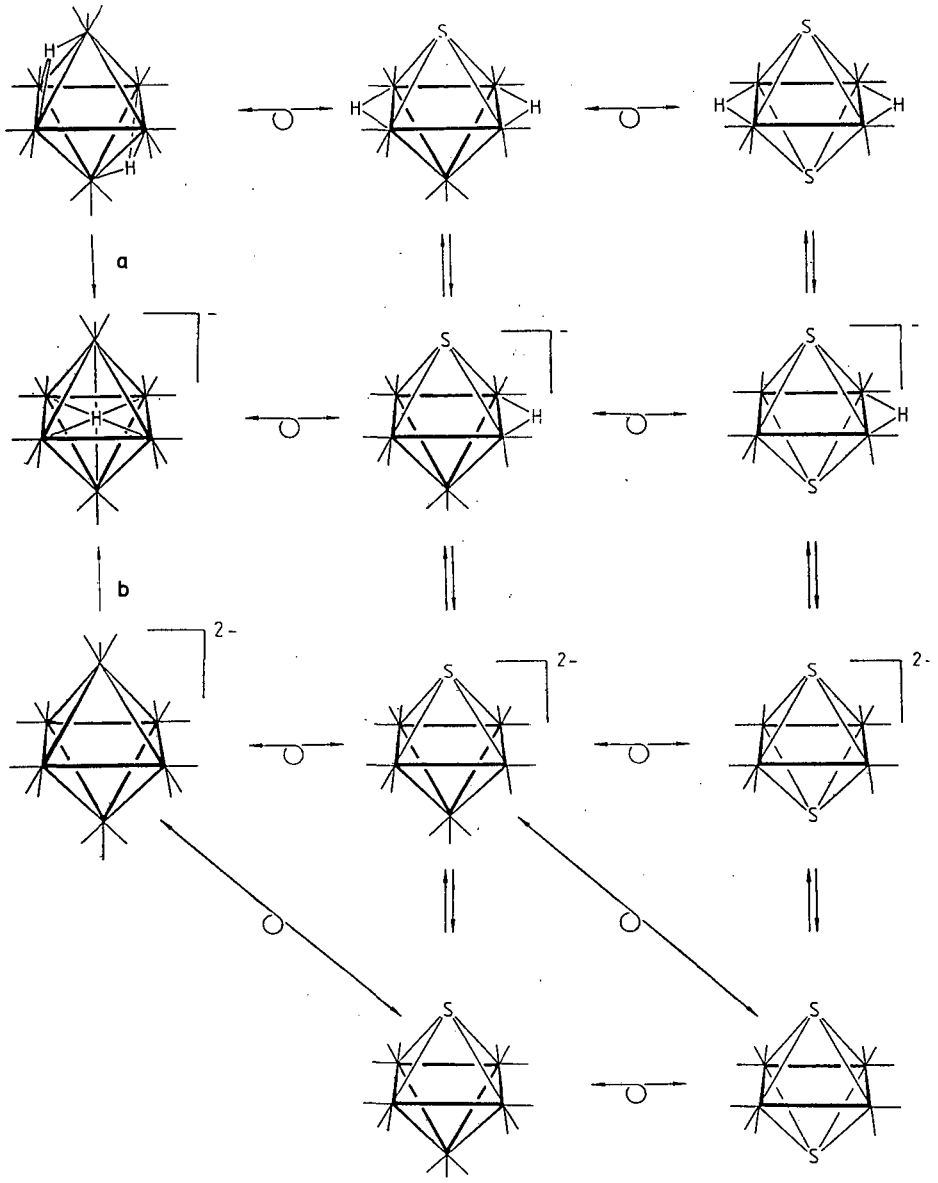


Abb. 47: Isolobalbeziehungen zwischen Ru_6-, Ru_5S- und Ru_4S_2-Clustern

(Bemerkungen siehe Abb. 41) [a] konz. H_2SO_4, THF[155], [b] H^+ [155].

eines weiteren $[\mu_4\text{-}Ru(CO)_3]^{2-}$-Fragments durch einen zweiten μ_4-Schwefelliganden führt zu $Ru_4(CO)_{11}(\mu_4\text{-}S)_2$ und von da zu durch den Ersatz eines Carbonyls durch zwei Elektronen zu den isolobal analogen, ebenfalls bisher nicht bekannten pseudooktaedrischen Clustern des Typs $[H_{(2-x)}Ru_4(CO)_{10}(\mu_4\text{-}S)_2]^{x-}$ (x = 0 - 2) (Abb. 47). Neben den anionischen schwefelhaltigen Clustern sind auch die entsprechenden Neutralverbindungen (x = 0) bisher nicht bekannt.

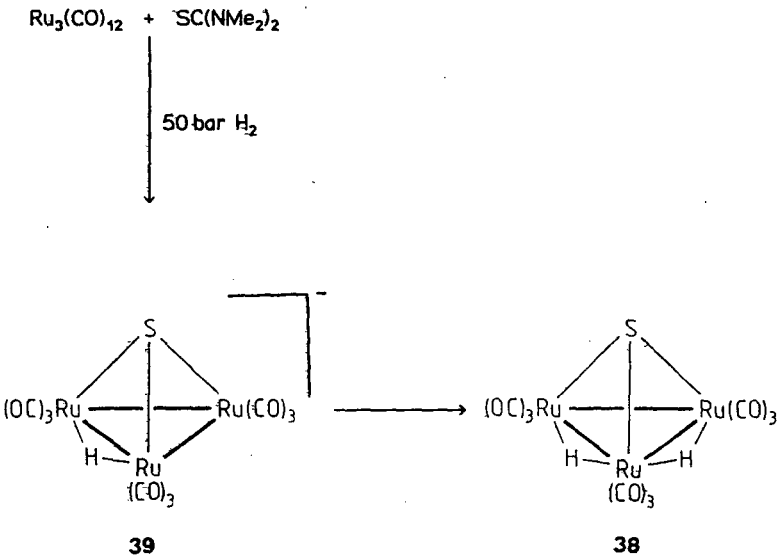
Sulfidoliganden in Rutheniumclustern stammen oft nicht von elementarem Schwefel oder anorganischen Schwefelverbindungen, sondern häufiger von organischen schwefelhaltigen Substraten[149]. Im Verlauf der Reaktion mit dem Rutheniumcluster kann nach der Koordination des organischen Liganden ein Übergang des Schwefels vom Substrat auf den Clusterverband stattfinden. Der Sulfidoligand kann unter Eliminierung des organischen Restes dessen Koordinationsplätze am Cluster einnehmen oder ihn zumindest an einen anderen Platz in der Koordinationssphäre verdrängen.

Bei der Umsetzung von bestimmten Thioharnstoffen mit Dodecacarbonyltriruthenium ist eine solche Separation von Schwefel und organischem Rest beobachtet worden. In den bisher beschriebenen Rutheniumclustern **23 - 37** sind die daraus resultierenden Bis(dialkylamino)carben-, Tetramethyldiaminocarben- und Dimethylcarbinliganden an unterschiedlichen Koordinationsplätzen der gebildeten Cluster vorgefunden worden. Bei geeigneten Reaktionsbedingungen ist auch die Darstellung schwefelhaltiger Clusteranionen möglich, die keine Carben- oder Carbinliganden mehr enthalten. Die Koordination der Carben- und Carbinliganden kann durch Arbeiten unter Druck verhindert werden.

8.1 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff unter Wasserstoffdruck

8.1.1 Synthese und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ (38) und $[(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})]^-$ (39)

Nach dem Erhitzen einer Lösung von Dodecacarbonyltriruthenium und Tetramethylthioharnstoff unter 50 bar Wasserstoffdruck wird nach dem Öffnen des Autoklaven eine orangerote Lösung erhalten. Sie enthält als Hauptbestandteil das bekannte Anion $[(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})]^-$ (39)[147,148] (Abb. 48).



39 38

Abb. 48: Darstellung des Clusteranions $[(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})]^-$ (39)[147,148] sowie dessen Protonierung zu $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ (38)[141]

Tab. 26: IR- und ^{1}H-NMR-Spektren von **38** *und* **39**

	IR / cm^{-1} υ(CO)	^{1}H-NMR
38[141,a]	2118m, 2084s, 2061vs, 2048s, 2017s, 2010s, 1994sh,m, 1967vw	- 19.00 (s,2 H,Ru_2H)[c]
39[147,b]	2059w, 2015s, 1998vs, 1979s, 1925m	- 18.70 (s,1H,Ru_2H)[d]

[a] in Cyclohexan, [b] in THF, [c] 200 MHz, δ / ppm, in $CDCl_3$, [d] 400 MHz, δ / ppm, in THF-d_8.

Die Spektren des Rohproduktes geben keinen Aufschluß über die Natur des bei der Reaktion entstandenen Kations. Durch Protonierung mit HBF_4 wird aus **39** der ebenfalls bekannte neutrale Komplex $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ **(38)**[141] erhalten (Abb. 48).

Anion **39** ist nur in polaren Lösungsmitteln wie THF löslich. Die Wellenzahlen der ν(CO)-Absorptionen im IR-Spektrum (Tab. 26) stimmen ebenso wie der Wert des Hydridsignals im ^{1}H-NMR-Spektrum mit den Literaturwerten [147,148] überein.

Die aus **39** durch Protonierung hervorgehende Neutralverbindung $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ **(38)**[141] lässt sich dünnschichtchromatographisch isolieren. Im IR-Lösungsmittelspektrum (Tab. 26) liegen zwischen 2120 cm^{-1} und 1950 cm^{-1} acht ν(CO)-Schwingungen, während im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Singulettsignal bei - 19.00 ppm auftritt. Diese Daten stimmen mit den literaturbekannten[141] Werten überein.

Die Molekülstruktur von Anion **39** ist noch nicht in der Literatur

beschrieben worden. Auch die Natur des bei der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NMe_2)_2$ unter Wasserstoffdruck gebildeten Kations blieb noch ungeklärt. Beim Einengen des in THF gelösten, **39** enthaltenen Rohproduktes wurden lediglich orangerote nadelförmige Mikrokristalle erhalten. Aus ihnen sollten durch Umkristallisation Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse eines Salzes von **39** hergestellt werden. Um Neutralverbindungen zu entfernen, wurden sie sorgfältig mit Pentan gewaschen und in wenig Dichlormethan gelöst. Nach einigen Tagen wurden quaderförmige hellrote Kristalle erhalten.

8.1.2 Molekülstrukturen von $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ (38) und $(\mu_2\text{-H})_2Ru_4(CO)_8(\mu\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})_2$ (40)

Ein aus der Dichlormethan-Lösung eines Salzes von **39** erhaltener hellroter Kristall wurde der Röntgenstrukturanalyse unterworfen. Die Analyse ergab, daß nicht ein Salz von **39** auskristallisiert war. Vielmehr enthielt der Kristall neben der Neutralverbindung **38** noch die neue Verbindung $(\mu_2\text{-H})Ru_4(CO)_8(\mu_2\text{-CO}_8)(\mu_4\text{-S})_2$ (**40**). Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle (Abb. 49) enthält neben einem Molekül **38** und einem Molekül **40** noch eine nicht identifizierbare organische Substanz, wahrscheinlich ein Amin (Besetzungsfaktor 0.5). Eine Liste der wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **38** ist im Anhang aufgeführt. Sie stimmen mit den in der Literatur[141] aufgeführten Werten gut überein.

Die Molekülstruktur von **40** ist in Abb. 50 dargestellt, während wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. 27 aufgelistet sind. Das Metallgerüst in **40** besteht aus einem planaren Rechteck aus vier Rutheniumatomen. Die kürzeren Kanten Ru(1)-Ru(2) und Ru(1')-Ru(2') [jeweils 2.7398(7) Å] werden von zwei

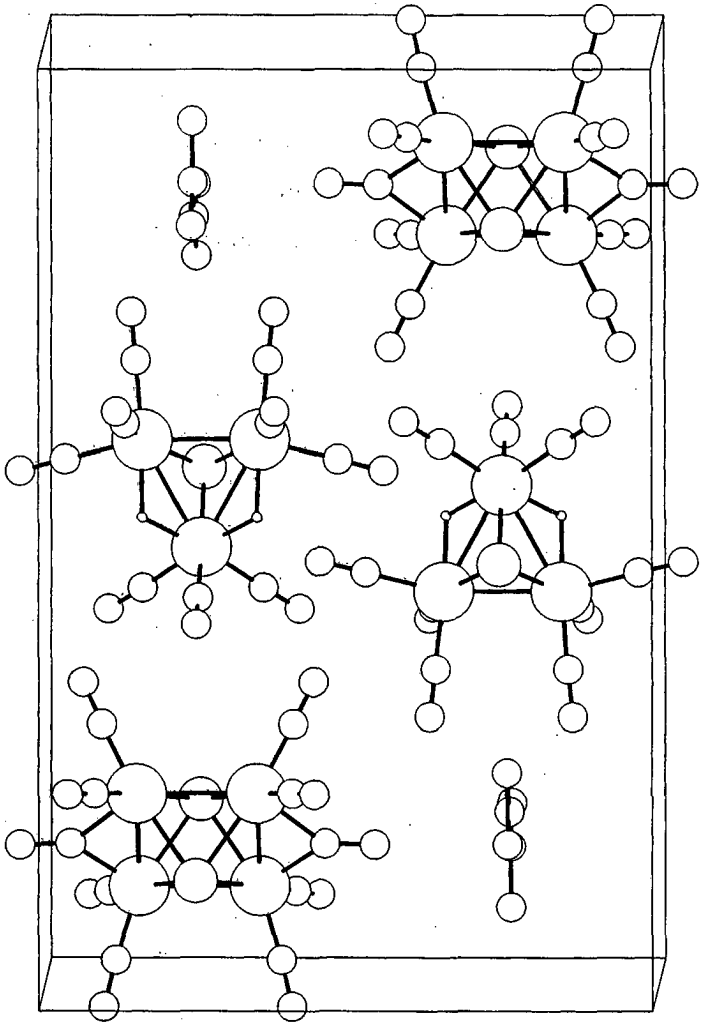


Abb. 49: Elementarzelleninhalt (Z = 2, PLUTO-PLOT[68]) des Kristalls von $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ **(38)** *und* $(\mu_2\text{-H})_2Ru_4(CO)_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})_2$ **(40)**

Carbonylliganden verbrückt. Die längeren Kanten Ru(1)-Ru(1´) [2.8093(9) Å] und Ru(2)-Ru(2´) [2.7969(8) Å] tragen wahrscheinlich Hydridliganden; sie konnten aus der Röntgenstrukturanalyse jedoch nicht bestimmt werden. Beide Seiten des Rechtecks werden symmetrisch (Abstände Ru-S 2.487(2) bis 2.506(2) Å] von μ_4-Schwefelliganden überbrückt. An jedes der Rutheniumatome sind noch zwei terminale Carbonylliganden gebunden. Die Schwefelatome liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene; die beiden Hälften des Moleküls gehen durch Spiegelung auseinander hervor. Die Symmetrie von **40** läßt sich angenähert

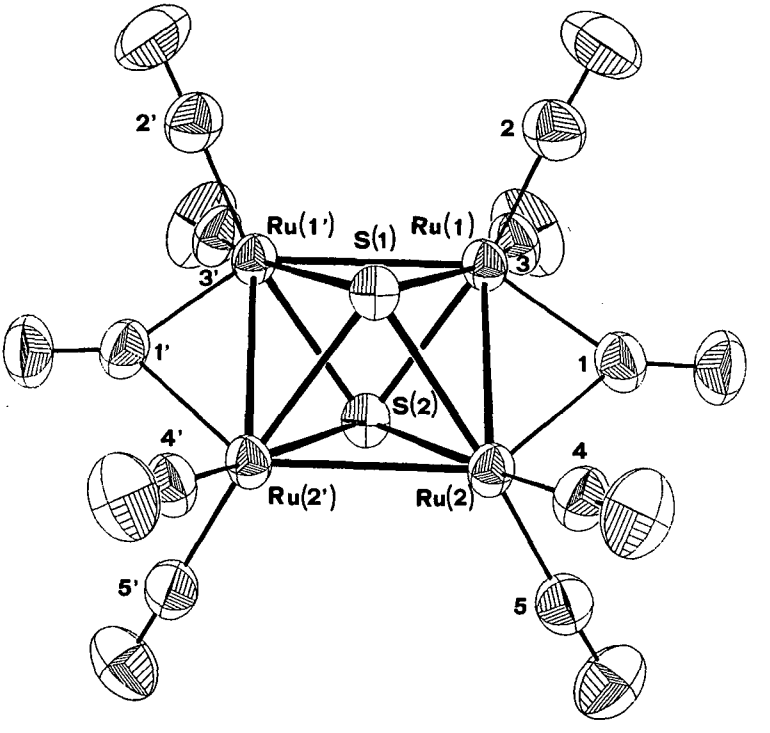


Abb. 50: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$(\mu_2\text{-}H)_2Ru_4(CO)_8(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)_2$ **(40)**

Tab. 27: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von

$(\mu_2\text{-}H)_2Ru_4(CO)_8(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)_2$ (40)[a]

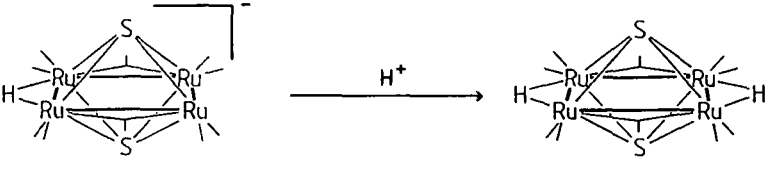
Ru(1)-Ru(1´)	2.8093(9)	Ru(2)-C(4)	1.876(7)
Ru(1)-Ru(2)	2.7398(7)	Ru(2)-C(5)	1.879(6)
Ru(1)-S(1)	2.4870(18)	S(1)-Ru(1´)	2.4870(18)
Ru(1)-S(2)	2.4890(17)	S(1)-Ru(2´)	2.4999(17)
Ru(1)-C(1)	2.010(7)	S(2)-Ru(1´)	2.4890(17)
Ru(1)-C(2)	1.848(7)	S(2)-Ru(2´)	2.5060(18)
Ru(1)-C(3)	1.864(7)	C(1)-O(1)	1.161(8)
Ru(2)-Ru(2´)	2.7969(8)	C(2)-O(2)	1.157(9)
Ru(2)-S(1)	2.4999(17)	C(3)-O(3)	1.146(9)
Ru(2)-S(2)	2.5060(18)	C(4)-O(4)	1.128(8)
Ru(2)-C(1)	2.134(6)	C(5)-O(5)	1.129(8)
Ru(1´)-Ru(1)-Ru(2)	89.871(17)	Ru(1)-S(1)-Ru(2)	66.65(4)
Ru(1´)-Ru(1)-S(1)	55.61(3)	Ru(1)-S(1)-Ru(2´)	103.63(7)
Ru(1´)-Ru(1)-S(2)	55.64(3)	Ru(1´)-S(1)-Ru(2)	103.63(7)
Ru(2)-Ru(1)-S(1)	56.90(4)	Ru(1´)-S(1)-Ru(2´)	66.65(4)
Ru(2)-Ru(1)-S(2)	57.03(5)	Ru(2)-S(1)-Ru(2´)	68.03(5)
Ru(2)-Ru(1)-C(1)	50.60(17)	Ru(1)-S(2)-Ru(1´)	68.71(5)
S(1)-Ru(1)-S(2)	76.76(6)	Ru(1)-S(2)-Ru(2)	66.53(4)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(2´)	90.129(18)	Ru(1)-S(2)-Ru(2´)	103.39(7)
Ru(1)-Ru(2)-S(1)	56.45(5)	Ru(1´)-S(2)-Ru(2)	103.39(7)
Ru(1)-Ru(2)-S(2)	56.44(5)	Ru(1´)-S(2)-Ru(2´)	66.53(4)
Ru(1)-Ru(2)-C(1)	46.68(17)	Ru(2)-S(2)-Ru(2´)	67.84(5)
Ru(2´)-Ru(2)-S(1)	55.99(3)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	82.72(23)
Ru(2´)-Ru(2)-S(2)	56.08(3)	Ru(1)-C(1)-O(1)	141.5(5)
S(1)-Ru(2)-S(2)	76.22(6)	Ru(2)-C(1)-O(1)	135.8(5)
Ru(1)-S(1)-Ru(1´)	68.78(6)		

[a] Symmetrieoperation (´): x, $\frac{1}{2}$ - y, z.

der Punktgruppe D_{2h} zuordnen. Kleine Verzerrungen im Festzustand sind wahrscheinlich Folge der Wechselwirkung mit den anderen im Kristall vorhandenen

Molekülen. Wie auf alle bisher vorgestellten pseudooktaedrischen Ru_4S_2-Cluster lassen sich auf **40** zwar die Wade'schen Regeln, nicht aber die 18-Elektronenregel anwenden.

Die verbliebenen Kristalle wurden in $CDCl_3$ gelöst. Ein ^1H-NMR-Spektrum der Lösung zeigte im Hydridbereich zwei Singulettsignale: Das Signal bei -19.00 ppm ist **38** zuzuordnen, während das Signal bei -17.93 ppm auf **40** zurückgeführt wird. Trotz aller Bemühungen ließ sich **40** bisher noch nicht in Reinsubstanz isolieren. Vermutlich wurde **40** durch Protonierung eines anionischen Clusters $[(\mu_2\text{-H})Ru_4(CO)_{10}(\mu_4\text{-S})]^-$ (**41**) gebildet, der in geringem Maße bei der Reaktion entsteht; im IR-Lösungsspektrum des Reaktionsgemisches in THF wird denn auch neben den terminalen ν(CO)-Absorptionen von **39** eine weitere Absorption bei 1824 cm^{-1} gefunden, die wahrscheinlich von **41** stammt. Die Protonierung der Anionen **39** und **41** zu **38** bzw. **40** erfolgt durch Spuren von HCl, die beim Zerfall von Dichlormethan im Sonnenlicht gebildet werden; die Kristallisation der Neutralverbindungen findet so ihre Erklärung.



41 **40**

8.2 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff unter Methandruck

Die intramolekulare C-H-Aktivierung im System $Ru_3(CO)_{12}$ / Tetramethylthioharnstoff erfolgt unter photochemischer oder thermischer Unterstützung. Sie führt zu den Clustern **30** - **32** und **35**. Aus der bei 150 °C durchgeführten Thermolyse von **30** und **35** wird mit **36** ein Cluster gewonnen, der keine Hydrido- und Alkylliganden mehr enthält. Er ist aber durch seine Stabilität keinen weiteren C-H-Aktivierungsreaktionen zugänglich; insbesonders mit Methan konnte keine Umsetzung erreicht werden. Es lag daher nahe, als Konkurrenz zur intramolekularen C-H-Aktivierung dem aus den Edukten $Ru_3(CO)_{12}$ und $SC(NMe)_2)_2$ gebildeten Reaktionssystem von vornherein Methan unter hohem Druck zuzugeben, um in der Nähe des im Verlauf der Reaktion gebildeten Reaktionszentrums eine hohe Methankonzentration und damit eine potentielle intermolekulare C-H-Aktivierung zu erzwingen. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Versuche führten zwar nicht zu dieser erhofften Reaktion, enttäuschen aber wegen der auf diese Weise zugänglichen Rutheniumcluster nicht.

8.2.1 Darstellung von $[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]^{2-}$ (42), $[(\mu_2\text{-}H)Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)]^-$ (43) und $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)$ (44)[160]

Aus der Umsetzung von Tetramethylthioharnstoff mit $Ru_3(CO)_{12}$ unter Methandruck bei 150 °C wird eine braunrote Reaktionslösung erhalten. Beim Aufnehmen des vom Lösungsmittel THF befreiten Rückstandes in Dichlormethan

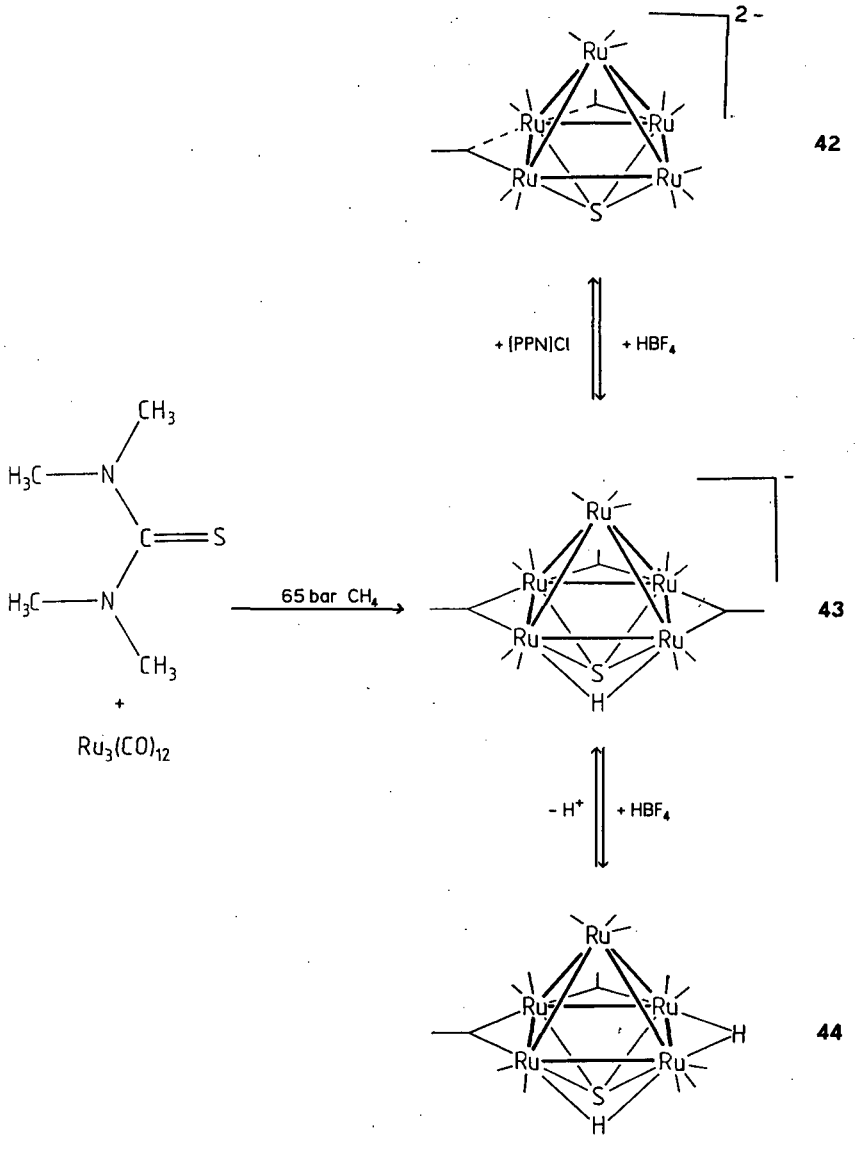


Abb. 51: Darstellung von **42 - 44**

fällt ein mikrokristalliner Niederschlag aus. Nach dem Waschen der Mikrokristalle mit Dichlormethan liegt **43** als Tetramethylformamidiniumsalz analysenrein vor (Abb. 51).

Das Dianion **42** wird bei der Zugabe von $[N(PPh_3)_2]Cl$ zu einer methanolischen Lösung von $[HC(NMe_2)_2]^+$**43** erhalten (Abb. 51). Es kristallisiert aus der Lösung analysenrein aus. Die überstehende Lösung enthält Anion **43**. Kristallisationsversuche an Lösungen von **43** ohne $[N(PPh_3)_2]Cl$ führen stets zur Zersetzung des Clusteranions. Die Deprotonierung eines neutralen Rutheniumclusters ist bereits in der Literatur beschrieben worden: Nach der Zugabe von $[N(PPh_3)_2]Cl$ zu einer Lösung von $H_4Ru_4(CO)_{12}$ wird in quantitativer Ausbeute $[N(PPh_3)_2][H_3Ru_4(CO)_{12}]$ isoliert[161].

Die Neutralverbindung **44**[162] fällt beim Ansäuern einer verdünnten Dichlormethanlösung von $[HC(NMe_2)_2]^+$**43** mit einer äquimolaren Menge von etherischem HBF_4 quantitativ und analysenrein aus (Abb. 51). Die Löslichkeit des feinen rotbraunen Niederschlages von **44** in unpolaren Lösungsmitteln ist sehr gering. In polaren Lösungsmitteln löst sich **44** rasch unter Bildung von **43**. Auch in sorgfältig getrockneten aprotischen Solventien wie THF tritt die Deprotonierung spontan ein.

Das IR-Spektrum der THF-Lösung von **42** (Tab. 28, Abb. 52) zeigt nur vier Absorptionen im Bereich terminaler ν(CO)-Schwingungen. Die Absorptionen liegen in dem für anionische Carbonylverbindungen erwarteten Bereich. Die auf μ_2-verbrückende Carbonylliganden zurückzuführenden ν(CO)-Absorptionen sind nur sehr schwach.

Im ^1H-NMR-Spektrum tritt erwartungsgemäß nur das Multiplettsignal des $[N(PPh_3)_2]$-Kations auf. Im Hydridbereich wird kein Signal beobachtet.

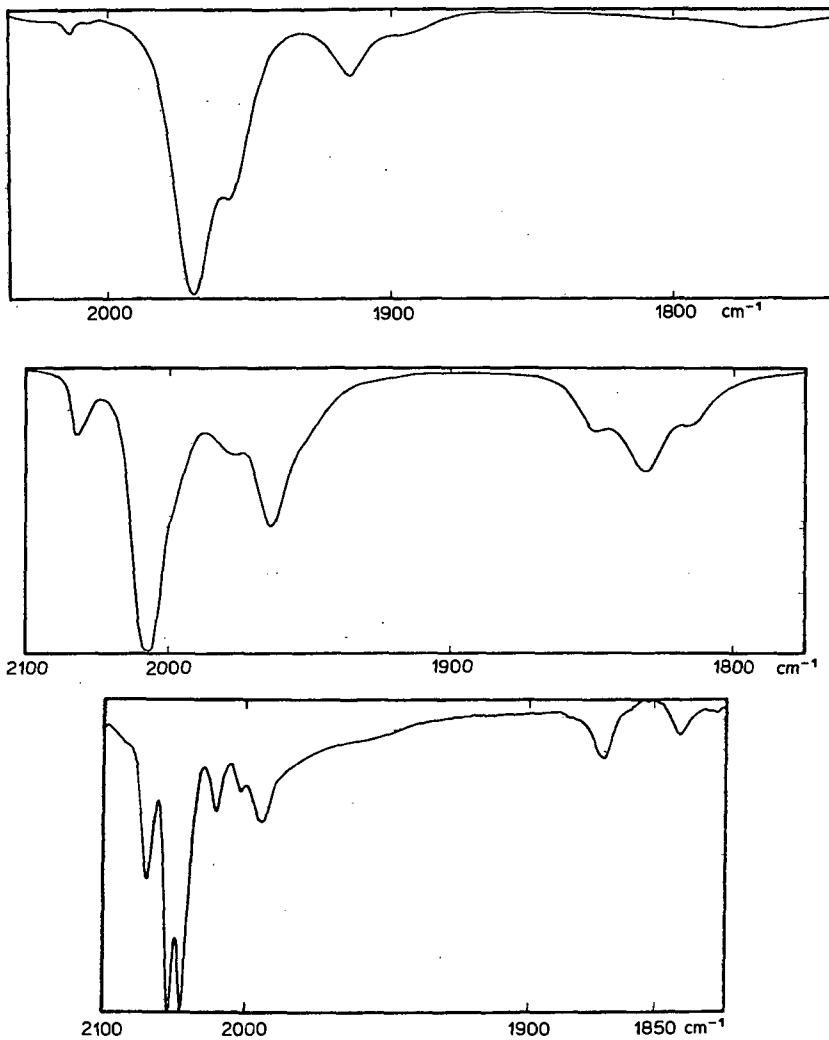


Abb. 52: IR-Spektren der THF-Lösungen von $[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]^{2-}$ **(42)** *(oben), $[(\mu_2\text{-}H)Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)]^-$* **(43)** *(Mitte) und von $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)$* **(44)** *(unten)*

Das in THF-Lösung aufgenommene IR-Spektrum von **43** (Tab. 28, Abb. 52) zeigt im Bereich terminaler u(CO)-Schwingungen nur drei Absorptionen. Sie sind im Vergleich zu **42** um 45 cm^{-1} hypsochrom verschoben. Zusätzlich werden drei u(CO)-Absorptionen im Bereich von 1850 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} gemessen. Sie sind μ_2-verbrückenden Carbonylliganden zuzuordnen. Die u(NCN)-Absorption des Tetramethylformamidiniumkations gibt im Lösungsmittelspektrum Anlaß zu einer charakteristischen Bande bei 1703 cm^{-1}.

Im ^1H-NMR-Spektrum wird bei -13.28 ppm das Singulettsignal des hydridischen Wasserstoffs des Clusteranions **43** gemessen. Das Singulett-Signal des an das Formamidiniumsystem gebundenen Protons tritt bei 8.02 ppm auf. Die Resonanzsignale der vier Methylsubstituenten werden zu zwei ver-

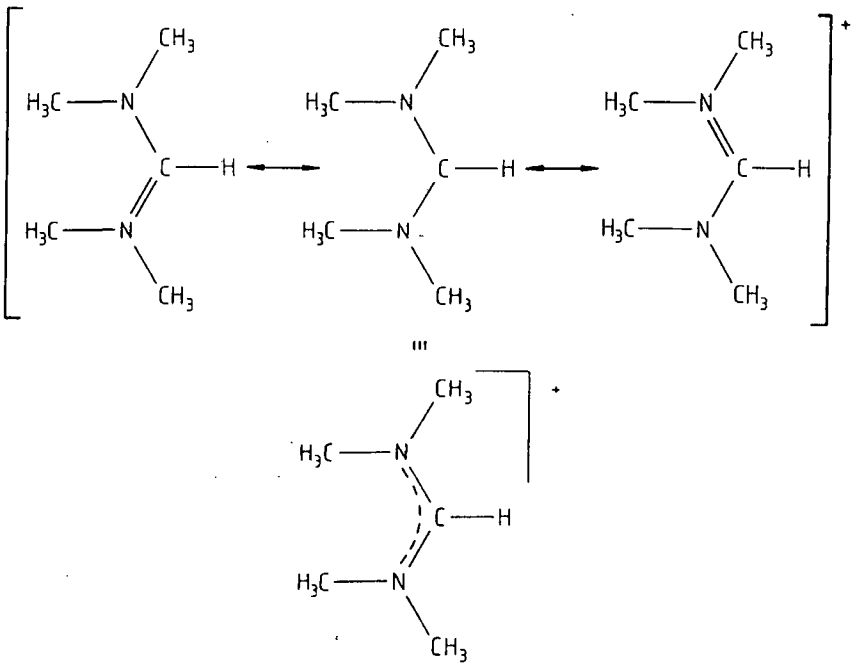


Abb. 53: Mesomere Grenzstrukturen des Tetramethylformamidiniumkations

Tab. 28: IR- und ^{1}H-NMR-Daten von $[N(PPh_3)_2]_2$ **42**, $[HC(NMe_2)_2]$ **43** *und* **44**[160]

	IR / cm^{-1}		^{1}H-NMR[b]
	u(CO)[a]	u(NCN)[a]	
$[N(PPh_3)_2]_2$ **42**	2029vw, 1973vs, 1960sh,s, 1917w, 1900sh,w, 1778vw, 1756sh,vw		7.59 (m,60H,C_6H_5)
$[HC(NMe_2)_2]$ **43**	2015vs, 1978sh,w, 1964m, 1849w, 1832m, 1816w	1703w	8.02 (s,1H,N_2CH), 3.51 (s, br,6H,2 NCH_3), 3.37 (s,br, 6H,2 NCH_3), -13.28 (s,1H, Ru_2H)
44[162,c,d]	2070s, 2054vs, 2045vs, 2021m, 2004w, 1995m, 1874w, 1847w		-14.98 (s,2H,Ru_2H)

[a] in THF, [b] 200 MHz, δ / ppm, in $OC(CD_3)_2$, [c] IR-Spektrum in Cyclohexan, [d] ^{1}H-NMR-Spektrum bei 400 MHz, δ / ppm, in Toluol-d_8.

breiterten Singuletts aufgespalten. Im Gegensatz zu Tetramethylthioharnstoff oder den Tetramethyldiaminocarbenliganden in **33** und **34** ist beim Tetramethylformamidiniumkation die Rotationsbarriere um die HC-NMe_2-Bindung so groß, daß die fehlende chemische Äquivalenz der Methylprotonen im Spektrum beobachtet wird. Die Verteilung der positiven Ladung des Kations über die Atome des sp^2-hybridisierten NCN-Systems läßt sich durch drei mesomere Grenzstrukturen darstellen (Abb. 53). Im Vergleich zu Tetramethylthioharnstoff ist der sp^2-Hybridisierungsgrad der Stickstoffatome größer und damit auch

die Rotationsbarriere der NMe_2-Gruppe.

Die ν(CO)-Absorptionen der terminalen Carbonyle in Neutralverbindung **44** (Tab. 28, Abb. 52) sind im Vergleich zu **43** um 35 cm^{-1} und im Vergleich zu **42** um 80 cm^{-1} hypsochrom verschoben. Auch die Absorptionen der verbrückenden Carbonyle sind hypsochrom verschoben. Im Gegensatz zu **43** treten bei **44** nur zwei solcher Absortionen auf.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **44** tritt nur ein einziges Singulettsignal bei - 14.98 ppm auf. Bei Raumtemperatur scheinen danach beide Hydridliganden chemisch äquivalent zu sein. Das Siganal des Hydrids von **44** ist im Verleich zu dem von **43** hochfeldverschoben. Offenbar hat der zusätzliche Hydridligand in **44** eine stärker abschirmende Wirkung als die negative Ladung in **43**. Dieses Phänomen wird auch im Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von **38** und **39** beobachtet. Der Unterschied der Hydridsignale von Monoanion und Neutralverbindung wächst von 0.3 ppm (**39** → **40**) auf 1.7 ppm (**43** → **44**). Des weiteren beobachtet man mit zunehmender Anzahl von Metallatomen eine Abnahme der chemischen Verschiebung der vergleichbaren Hydridsignale. Während das Hydridsignal des dreikernigen **38** bei - 19.00 ppm gemessen wurde, tritt es beim fünfkernigen **44** bei - 14.98 ppm auf.

8.2.2 Molekülstruktur von $[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]^{2-}$ (42)

Rotbraune Kristalle von $[N(PPh_3)_2]_2[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]$ (Anion **42**) wurden aus einer Methanollösung von $[(\mu_2\text{-}H)Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)]^-$ (**43**) und $[N(PPh_3)_2]Cl$ erhalten. Als Ergebnis der an einem dieser Kristalle durchgeführten Röntgenstrukturanalyse ist in Abb. 54 die Molekülstruktur von **42** angegeben. Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 29 aufgeführt.

Das Metallgerüst des Dianions **42** wird aus fünf Rutheniumatomen gebildet, die eine tetragonale Pyramide bilden. Die Basis dieser Pyramide wird von den Atomen Ru(1) - Ru(4) gebildet. Die intermetallischen Abstände dieses annähernd quadratischen Verbandes liegen im Mittel bei 2.8080(6) Å. Sie sind

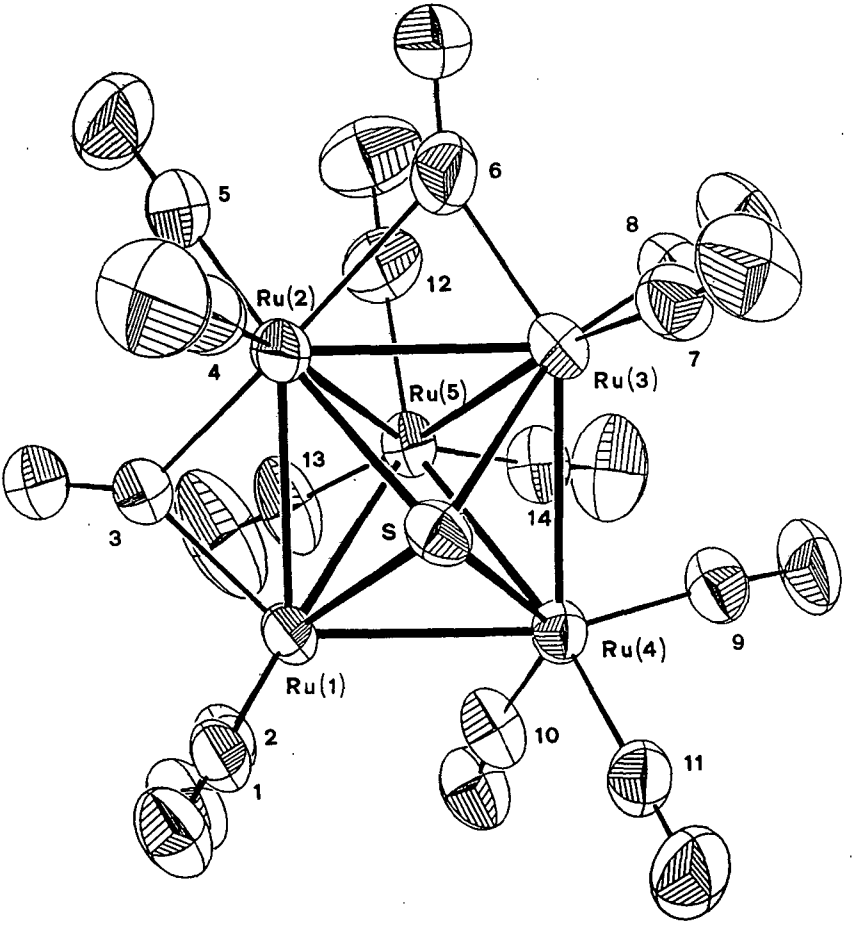


Abb. 54: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

*$[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]^{2-}$ (Anion **42**)* [160]

Tab. 29: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von

$[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]^{2-}$ (42) [160]

Ru(1)-Ru(2)	2.7847(6)	Ru(4)-S	2.4009(11)
Ru(1)-Ru(4)	2.8304(5)	Ru(4)-C(9)	1.883(5)
Ru(1)-Ru(5)	2.8725(6)	Ru(4)-C(10)	1.892(5)
Ru(1)-S	2.4187(11)	Ru(4)-C(11)	1.879(4)
Ru(1)-C(1)	1.861(4)	Ru(5)-C(12)	1.869(5)
Ru(1)-C(2)	1.869(5)	Ru(5)-C(13)	1.888(5)
Ru(1)-C(3)	2.012(4)	Ru(5)-C(14)	1.889(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.7991(6)	C(1)-O(1)	1.152(5)
Ru(2)-Ru(5)	2.8558(6)	C(2)-O(2)	1.142(6)
Ru(2)-S	2.4673(12)	C(3)-O(3)	1.167(5)
Ru(2)-C(3)	2.106(4)	C(4)-O(4)	1.138(6)
Ru(2)-C(4)	1.880(5)	C(5)-O(5)	1.153(6)
Ru(2)-C(5)	1.858(5)	C(6)-O(6)	1.163(6)
Ru(2)-C(6)	2.324(5)	C(7)-O(7)	1.147(6)
Ru(3)-Ru(4)	2.8176(6)	C(8)-O(8)	1.143(5)
Ru(3)-Ru(5)	2.8317(5)	C(9)-O(9)	1.143(6)
Ru(3)-S	2.4088(11)	C(10)-O(10)	1.140(6)
Ru(3)-C(6)	1.939(5)	C(11)-O(11)	1.140(6)
Ru(3)-C(7)	1.871(5)	C(12)-O(12)	1.147(6)
Ru(3)-C(8)	1.866(4)	C(13)-O(13)	1.141(6)
Ru(4)-Ru(5)	2.8311(6)	C(14)-O(14)	1.141(6)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	90.307(15)	Ru(1)-Ru(5)-Ru(2)	58.173(14)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(5)	60.613(15)	Ru(1)-Ru(5)-Ru(3)	87.942(15)
Ru(2)-Ru(1)-S	56.08(3)	Ru(1)-Ru(5)-Ru(4)	59.498(14)
Ru(2)-Ru(1)-C(3)	48.90(12)	Ru(2)-Ru(5)-Ru(3)	58.962(14)
Ru(4)-Ru(1)-Ru(5)	59.523(14)	Ru(2)-Ru(5)-Ru(4)	88.864(15)
Ru(4)-Ru(1)-S	53.75(3)	Ru(1)-S-Ru(2)	69.48(3)
Ru(5)-Ru(1)-S	80.35(3)	Ru(1)-S-Ru(3)	110.25(4)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	90.353(16)	Ru(1)-S-Ru(4)	71.93(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(5)	61.214(14)	Ru(2)-S-Ru(3)	70.05(3)
Ru(1)-Ru(2)-S	54.44(3)	Ru(2)-S-Ru(4)	109.72(4)

Tab. 29 (Fortsetzung)

Ru(1)-Ru(2)-C(3)	46.04(12)	Ru(3)-S-Ru(4)	71.72(3)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(5)	60.090(14)	Ru(1)-C(1)-O(1)	178.3(4)
Ru(3)-Ru(2)-S	53.99(3)	Ru(1)-C(2)-O(2)	177.8(4)
Ru(3)-Ru(2)-C(6)	43.26(12)	Ru(1)-C(3)-Ru(2)	85.06(16)
Ru(5)-Ru(2)-S	79.90(3)	Ru(1)-C(3)-O(3)	139.4(4)
C(3)-Ru(2)-C(6)	161.05(18)	Ru(2)-C(3)-O(3)	135.5(4)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	90.277(15)	Ru(2)-C(4)-O(4)	176.4(5)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(5)	60.948(14)	Ru(2)-C(5)-O(5)	178.8(5)
Ru(2)-Ru(3)-S	55.95(3)	Ru(2)-C(6)-Ru(3)	81.54(18)
Ru(2)-Ru(3)-C(6)	55.20(14)	Ru(2)-C(6)-O(6)	129.8(4)
Ru(4)-Ru(3)-Ru(5)	60.150(14)	Ru(3)-C(6)-O(6)	148.6(4)
Ru(4)-Ru(3)-S	54.01(3)	Ru(3)-C(7)-O(7)	177.1(4)
Ru(5)-Ru(3)-S	81.36(3)	Ru(3)-C(8)-O(8)	179.0(4)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	89.050(15)	Ru(4)-C(9)-O(9)	175.7(4)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(5)	60.978(14)	Ru(4)-C(10)-O(10)	169.1(4)
Ru(1)-Ru(4)-S	54.33(3)	Ru(4)-C(11)-O(11)	178.7(5)
Ru(3)-Ru(4)-Ru(5)	60.171(14)	Ru(5)-C(12)-O(12)	173.9(5)
Ru(3)-Ru(4)-S	54.27(3)	Ru(5)-C(13)-O(13)	175.1(5)
Ru(5)-Ru(4)-S	81.50(3)	Ru(5)-C(14)-O(14)	174.6(4)

etwas kleiner als die Abstände dieser Atome zu Ru(5) [Mittelwert 2.8478(6) Å].

Die offene Seite des Metallverbandes wird unter Ausbildung einer pseudooktaedrischen Clusterstruktur durch ein μ_4-gebundenes Schwefelatom verkappt. Der Abstand Ru(2)-S [2.4673(12) Å] ist etwas länger als die Ruthenium-Schwefelabstände der anderen drei Metallatome [Mittelwert 2.4095(11) Å]. Diese Unterschiede gehen auf die unterschiedliche Koordination der elf an diese Rutheniumatome gebundenen Carbonylliganden zurück. Die Bindungen Ru(1)-Ru(2) und Ru(2)-Ru(3) sind durch μ_2-gebundene Carbonyle verbrückt. Diese Carbonylbrücken liegen in der durch die Basisatome der

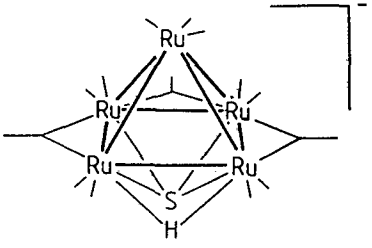
Rutheniumpyramide aufgespannten Ebene. Ihre Kohlenstoffatome C(3) und C(6) haben einen größeren Abstand zu Ru(2) [Ru(2)-C(3) 2.106(4) Å, Ru(2)-C(6) 2.324(5) Å] als zu Ru(1) [Ru(1)-C(3) 2.012(4) Å] bzw. zu Ru(3) [Ru(3)-C(6) 1.939(5) Å]. Ru(1), Ru(2) und Ru(3) haben je zwei und Ru(4) sowie Ru(5) je drei terminale Carbonyle.

Die Unterschiede in den diskutierten Bindungslängen sind auf die unterschiedliche Koordination der Rutheniumatome zurückzuführen. Die Aufteilung von 14 Carbonylen auf fünf Rutheniumatome muß zu verschiedenen Koordinationssphären für die Metallatome führen. Zusätzlich sind zwei Elektronen im Dianion **42** vorhanden. Die etwas längeren Bindungsabstände der vier quadratisch angeordneten Metallatom zu Ru(5) deuten darauf hin, daß die negative Ladungen vorwiegend an diesem Metallatom lokalisiert sind. Dies steht in Einklang mit der Vorstellung, daß ein $[\mu_4\text{-Ru(CO)}_3]^{2-}$-Fragment formal durch einen μ_4-gebundenen Sulfidoliganden ersetzt werden kann. In der Tat nehmen in $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-CO})_2(PMe_2Ph)_2(\mu_4\text{-S})_2$[107] die Carbonyl- und Phosphin-Liganden die selbe Anordnung wie die Carbonylliganden in **42** ein. Die Unterschiede der entsprechenden Ruthenium-Ruthenium-Bindungslängen innerhalb der Metallvierecke und der entsprechenden Ruthenium-Schwefel Abstände zwischen **42** und $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-CO})_2(PMe_2Ph)_2(\mu_4\text{-S})_2$ sind jeweils kleiner als 0.05 Å.

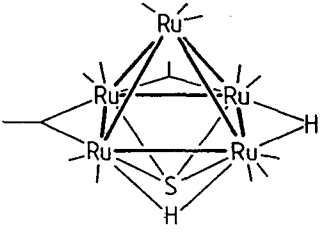
Die beiden in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle lokalisierten $N(PPh_3)_2$-Kationen weisen keine Besonderheiten auf.

Die Anordnung der Carbonylliganden in Monoanion **43** muß von der in **42** verschieden sein. Ein Hydridligand verbrückt wahrscheinlich eine Ruthenium-Rutheniumkante. Die drei im Vergleich zu **42** relativ stärker ausgeprägten υ(CO)-Absorptionen der μ_2-gebundenen Carbonylliganden deuten auf stärkeren

Anteil der verbrückenden auf Kosten der terminal koordinierten Carbonyle hin. Auch in den IR-Spektren von **25** und **26** treten jeweils drei Absorptionen verbrückender Carbonyle auf. Die Röntgenstrukturanalysen von **25** und **26** zeigten denn auch, daß in diesen Clustern drei von vier Kanten eines Vierecks aus vier Rutheniumatomen von Carbonylliganden verbrückt sind. In Analogie dazu sollte auch **43** drei verbrückende Carbonylliganden haben. In Einklang mit diesen Überlegungen steht die für **43** entworfene Strukturformel:



43

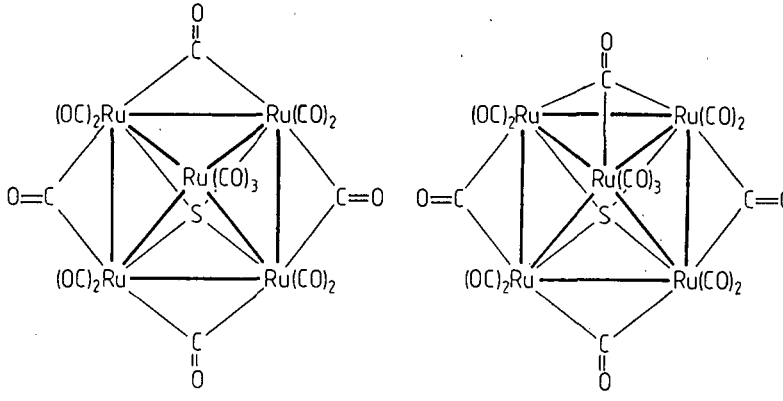


44

Dieselbe Überlegung läßt sich auch auf **44** anwenden: Im IR-Spektrum treten zwei ν(CO)-Absorptionen verbrückender Carbonylliganden auf. Ihre Intensität ist im Vergleich zu den ν(CO)-Absorptionen der terminalen Carbonyle kleiner als in **43**. Daher sollte **44** nur zwei verbrückende und elf terminale Carbonylgruppen aufweisen, wie es in der für **44** angegebenen Strukturformel zum Ausdruck kommt.

Von *R. D. Adams* et al. ist die Neutralverbindung $Ru_5(CO)_{15}(\mu_4\text{-}S)$ publiziert worden[158]; sie enthält anstelle von zwei Hydridliganden einen zusätzlichen Carbonylliganden. Bei der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung stellte sich heraus, daß zwei Isomere der Verbindung extistieren und einen Mischkristall gebildet hatten. Das Clustergerüst dieser Isomere besteht wie das von **42** aus einer tetragonalen Pyramide, deren Basis von einem

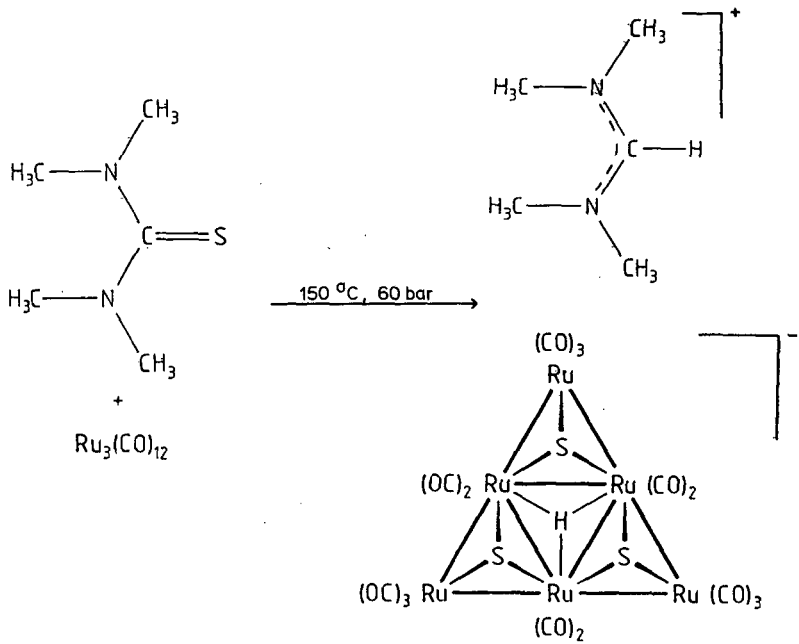
Schwefelatom überbrückt ist. Unterschiedlich ist jedoch die Anordnung der Carbonyle: Das Isomer $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CO)_4(\mu_4\text{-}S)$ enthält nicht wie **42** zwei, sondern vier μ_2-verbrückende Carbonylliganden, während im Isomer $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_3\text{-}CO)(\mu_4\text{-}S)$ eine der Carbonylbrücken noch eine zusätzliche Bindung zu dem Rutheniumatom der Pyramidenspitze ausbildet.



Die Bildung von **43** unterbleibt, wenn für die Synthese nicht THF, sondern Dichlormethan eingesetzt wird; bei Verwendung dieses Lösungsmittels werden neue Cluster erhalten[163], deren vollständige Charakterisierung noch nicht abgeschlossen ist.

8.2.3 Darstellung von $[(\mu_3\text{-H})Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-S})_2]^-$ (45)[164]

Das System $Ru_3(CO)_{12}$ / Tetramethylthioharnstoff hat sich als reichhaltig erwiesen: In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen werden zahlreiche verschiedene Cluster gebildet. Neben den Reaktionsbedingungen und dem Lösungsmittel spielt bei der Umsetzung der Reaktanden unter 60 bar Methandruck und bei 150 °C zusätzlich noch ihr eingesetztes Mengenverhältnis eine Rolle: Wird nicht $Ru_3(CO)_{12}$, sondern Tetramethylthioharnstoff



(45)

im Überschuß eingesetzt, unterbleibt die Bildung von **43**. Anstelle von **43** entsteht in einer unübersichtlichen Reaktion der neue Cluster **45**. Die Isolierung von **45** gelingt wie im Fall von **43** durch Kristallisation als Tetramethylformamidiniumsalz aus der Dichlormethanlösung der Reaktionsmischung.

*Tab. 30: IR- und ^{1}H-NMR-Daten von $[HC(NMe_2)_2][(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (Anion **45**)* [164]

IR / cm^{-1} [a]	υ(CO)	2079w, 2051vs, 2001vs, 1987sh,m, 1933vw
	υ(NCN)	1703w
^{1}H-NMR [b]		8.04 (s,1H,N_2CH), 3.53 (s,6H,2 CH_3),
		3.38 (s,6H,2 CH_3), -33.36 (s,1H,Ru_3H)

[a] in THF-Lösung, [b] 200 MHz, δ / ppm, in $OC(CD_3)_2$

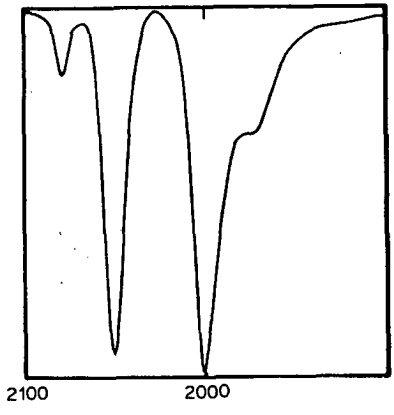


*Abb. 55: IR-Lösungsspektrum von $[(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (Anion **45**)*

Die Bildung von **45** unterbleibt beim Arbeiten unter Normaldruck. Seine Darstellung gelingt aber auch nach dem Aufpressen anderer Gase wie Stickstoff oder Argon. Die Rolle des Methans scheint daher auf die eines Inertgases beschränkt zu sein.

Die Löslichkeit von **45** in Dichlormethan ist gering; in unpolaren Solventien wie Cyclohexan ist es gänzlich unlöslich. Im ν(CO)-Bereich des in THF aufgenommenen IR-Spektrums (Tab. 30, Abb. 55) treten nur fünf Absorptionen terminaler Carbonylliganden auf.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt nur vier Signale (Tab. 30, Abb. 56). Neben den Singulettsignalen des Tetramethylformamidiniumkations wird ein Hydridsignal bei - 33.36 ppm gefunden. Die chemische Verschiebung dieses Signals deutet auf eine μ_3-Koordination des Hydridliganden zwischen drei Rutheniumatomen hin.

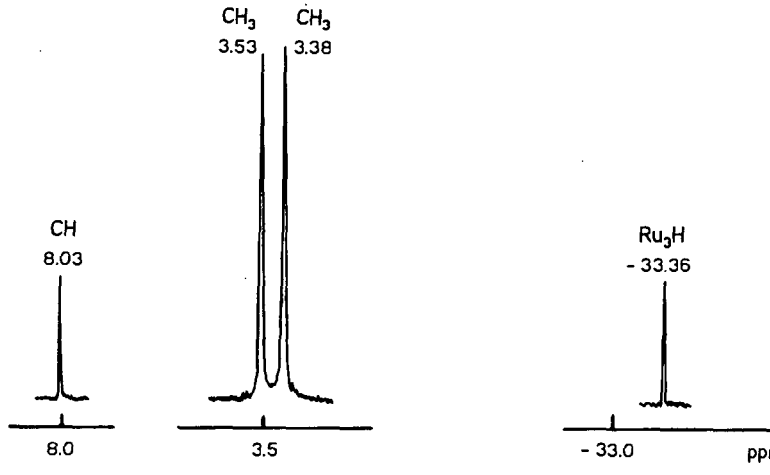


*Abb. 56: ^{1}H-NMR-Spektrum von $[HC(NMe_2)_2][(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (Anion **45**)*

8.2.4 Molekülstruktur von $[HC(NMe_3)_3][(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]$ (Anion 45)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **45** wurden aus einer Mischung von Aceton und wenig Dichlormethan erhalten. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle sind ein Tetramethylformamidiniumkation und ein Anion **45** enthalten. Die Molekülstruktur des Tetramethylformamidiniumkations ist in Abb. 57, Bindungslängen und -winkel in Tab. 31 angegeben.

Die erstmals bestimmte Struktur des Tetramethylformamidiniumkations erlaubt einen interessanten Vergleich seiner Molekülstruktur mit der von Tetramethylthioharnstoff[136] und der des Tetramethyldiaminocarbenliganden, wie er z. B. in **34** (Abb. 35, Tab. 21) vorliegt. Das Strukturfragment $RC(NMe_2)_2$ wird im Kation $[HC(NMe_2)_2]^+$ durch ein Proton ($R = H^+$), in **34** um $R = Ru_4(CO)_{10}S_2$ und in $SC(NMe_2)_2$ um ein Schwefelatom ($R = S$) ergänzt. Der elektronische Einfluß dieser Reste spiegelt sich in den jeweiligen Bindungslängen $RC\text{-}NMe_2$

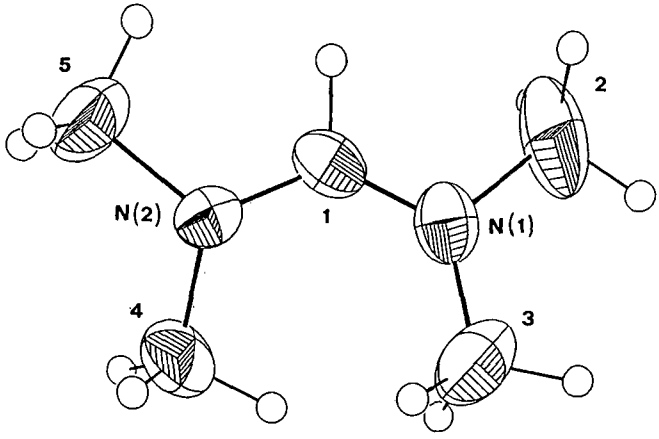


Abb. 57: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von $[HC(NMe_2)_2]^+$

Tab. 31: Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel von $[HC(NMe_2)_2]^+$

C(1)-N(1)	1.321(8)	N(1)-C(3)	1.450(9)
C(1)-N(2)	1.313(7)	N(2)-C(4)	1.438(8)
N(1)-C(2)	1.455(8)	N(2)-C(5)	1.471(8)
N(1)-C(1)-N(2)	129.8(5)	C(1)-N(2)-C(4)	126.7(5)
C(1)-N(1)-C(2)	118.7(6)	C(1)-N(2)-C(5)	117.5(5)
C(1)-N(1)-C(3)	126.0(5)	C(4)-N(2)-C(5)	115.8(5)
C(2)-N(1)-C(3)	115.0(6)		

wieder: Im Kation betragen diese Distanzen im Mittel 1.32 Å, im Carbenliganden 1.35 Å und im Thioharnstoff 1.37 Å. Eine Bindungsverkürzung dieser C-N-Bindungen geht mit einer steigenden Bindungsordnung einher. Im Kation ist die Bindungsordnung am größten, wie dies auch schon aus den ^{1}H-NMR-Daten (Tab. 28, 30) geschlossen wurde (Abb. 53). Der Carbenligand nimmt eine Mittelstellung ein: über eine π-Bindung wird vom Carbenkohlenstoff Elektronendichte an das Metallatom abgeführt, der Elektronenmangel am Carbenkohlenstoff wird durch π-Rückbindungen zu den Stickstoffatomen aufgefangen. Der Raumbedarf der Reste R beeinflußt die Winkel RC-N-CH_3: Je größer der Rest, desto größer auch die Abwinkelung zu den *cis*-ständigen Methyl-Kohlenstoffatomen (Mittelwerte, R = H^+: 118.1°, R = $Ru_4(CO)_{10}S_2$: 124.3 °, R = S: 126.4 °) und desto kleiner der Winkel RC-N-*tr.*-CH_3 (Mittelwerte, R = H^+: 126.3°, R = $Ru_4(CO)_{10}S_2$: 123.5 °, R = S: 115.5 °). Trotz des sterischen Einflusses des Schwefelatoms im Thioharnstoff ist der Winkel N-C-N mit 129.0 ° fast so groß wie der des Kations (129.8 °), aber wesentlich größer als der des Carbens (113.2 °).

Die Molekülstruktur des Anions **45** ist als Aufsicht in Abb. 58, als Seitenansicht in Abb. 59 und als raumfüllendes Modell in Abb. 60 dargestellt. Wichtige Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tab. 32.

Anion **45** enthält einen annähernd planaren sechskernigen Metallverband in Form eines großen Dreiecks, das selbst wiederum aus vier kleinen Dreiecken zusammengesetzt ist. Die äußeren drei kleinen Ru_3-Dreiecke sind jeweils von einer μ_3-Schwefelkappe überbrückt, während das innere Ru_3-Drei-

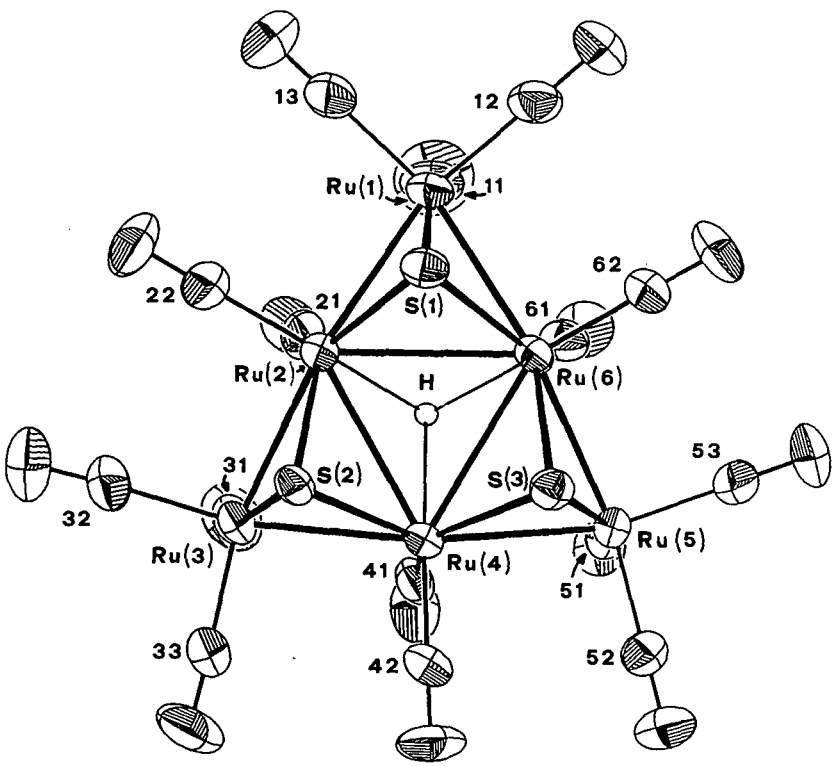


Abb. 58: ORTEP-PLOT [67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$[(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (Anion **45**), *Aufsicht* [164]

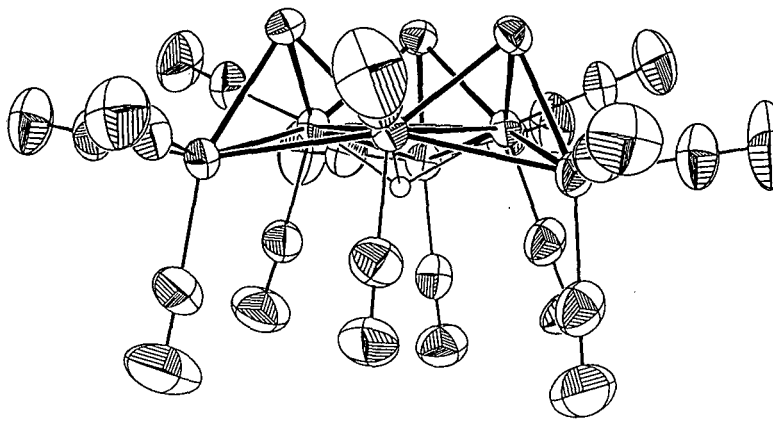


Abb. 59: ORTEP-PLOT[67] (50 % Wahrscheinlichkeit) von

$[(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (Anion **45**), *Seitenansicht*[164]

eck auf der den Schwefelkappen gegenüberliegenden Seite des Metallgerüsts einen μ_3-Hydridliganden trägt. Die Rutheniumatome Ru(1), Ru(3), Ru(5) an den Ecken des großen Dreiecks sind im Mittel um 0.55 Å aus der durch Ru(2), Ru(4), Ru(6) definierten Ebene nach der dem Schwefel abgewandten Seite herausgedrückt.

Der sechskernige Rutheniumverband in **45** wird durch fünfzehn terminale Carbonylliganden stabilisiert, wobei jedes der sechs Rutheniumatome einen axialen CO-Liganden trägt; darüberhinaus weisen Ru(2), Ru(4) und Ru(6) einen äquatorialen, Ru(1), Ru(3) und Ru(5) zwei äquatoriale CO-Liganden auf.

Die drei μ_3-Schwefelkappen sitzen ungewöhnlicherweise alle auf der gleichen Seite des Rutheniumverbandes. Aus dem raumerfüllenden Modell der Molekülstruktur (Abb. 60) geht hervor, daß sich der μ_3-Hydridligand auf der

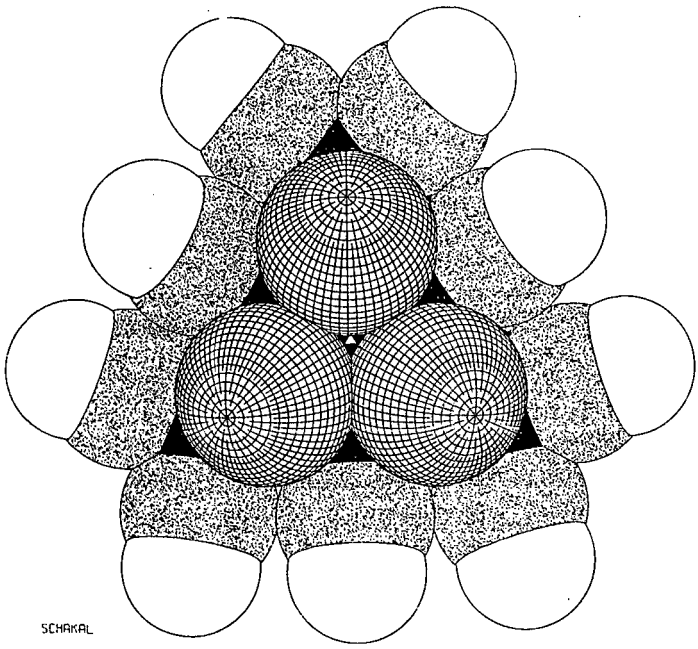


Abb. 60: Raumfüllender SCHAKAL-PLOT[113] *von* $[(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (Anion **45**)

gegenüberliegenden Seite befinden muß. In der Tat konnte er am Ende der Röntgenstrukturuntersuchung an der vermuteten Stelle an der den Sulfidoliganden abgewandten Seite unterhalb der Mitte des durch die Atome Ru(2), Ru(4) und Ru(6) gebildeten Dreiecks lokalisiert werden.

Das Metallgerüst in **45** hat 92 Valenzelektronen. Für einen „raft"-Cluster aus sechs Metallatomen in Dreiecksform werden nach der 18-Elektronenregel nur 90 Valenzelektronen benötigt. In den wenigen bisher dargestellten Clustern mit dieser Struktur[165] sind denn auch 90 Valenz-

*Tab. 32: Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $[(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (Anion **45**)*[164]

Ru(1)-Ru(2)	2.779(1)	Ru(1)-S(1)	2.302(1)
Ru(1)-Ru(6)	2.767(1)	Ru(2)-S(1)	2.384(1)
Ru(2)-Ru(3)	2.776(1)	Ru(2)-S(2)	2.370(1)
Ru(2)-Ru(4)	3.027(1)	Ru(3)- S(2)	2.303(1)
Ru(2)-Ru(6)	3.003(1)	Ru(4)-S(2)	2.375(1)
Ru(3)-Ru(4)	2.790(1)	Ru(4)-S(3)	2.372(1)
Ru(4)-Ru(5)	2.763(1)	Ru(5)-S(3)	2.308(1)
Ru(4)-Ru(6)	3.034(1)	Ru(6)-S(1)	2.379(1)
Ru(5)-Ru(6)	2.772(1)	Ru(6)-S(3)	2.371(1)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(6)	65.58(1)	Ru(3)-Ru(4)-Ru(5)	153.32(2)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	157.92(2)	Ru(5)- Ru(4)-Ru(6)	56.92(1)
Ru(1)- Ru(2)-Ru(6)	57.01(1)	Ru(4)-Ru(5)-Ru(6)	66.48(2)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	57.27(1)	Ru(1)-Ru(6)-Ru(2)	57.40(2)
Ru(4)-Ru(2)-Ru(6)	60.41(1)	Ru(1)-Ru(6)-Ru(5)	156.63(2)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	65.89(1)	Ru(2)-Ru(6)-Ru(4)	60.19(1)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	56.84(2)	Ru(4)-Ru(6)-Ru(5)	56.60(1)
Ru(2)-Ru(4)- Ru(6)	59.40(1)		

elektronen enthalten. Als einzige Ausnahme mit 92 Valenzelektronen für das Clustergerüst ist bisher das von *Kaesz* et al. synthetisierte Anion $[HRu_6(CO)_{18}(OCNMe_2)_2]^-$ bekanntgeworden[166]. In diesem Anion ist der sechsgliedrige Metallverband gefaltet, und die Metall-Metallabstände der das äußere Dreieck begrenzenden Rutheniumatome [Mittelwert 2.861((2) Å] sind um 0.37 Å kürzer als die das innere Dreieck begrenzenden Atome [Mittelwert 3.227(2) Å]. Die Autoren erklären diese Unterschiede durch eine nur partielle transannulare Wechselwirkung und beschreiben das Anion $[HRu_6(CO)_{18}(OCNMe_2)_2]^-$ als sechs-

gliedrigen Metallacyclus[166]. Der gegenüber der notwendigen Anzahl von 90 Valenzelektronen vorhandene Überschuß von zwei Elektronen führt teilweise zur Aufhebung der transannularen Wechselwirkung. In **45** sind die Unterschiede zwischen den entsprechenden Abständen kleiner: Die das äußere Dreieck begrenzenden Metallatome weisen einen mittleren Abstand von 2.775(1) Å auf, die das innere Dreieck begrenzenden Rutheniumatome einen solchen von 3.021 Å. Daher kann das Metallgerüst in **45** als dreieckiger „raft"-Cluster mit neun Metall-Metallbindungen beschrieben werden.

Die Oxidierbarkeit von **45** wurde cyclovoltammographisch untersucht[167]. Das Cyclovoltammogramm der in Acetonitril durchgeführte Untersuchung ist in Abb. 61 wiedergegeben. Bei + 0.86 V wird eine Oxidationsstufe gemessen. Die Oxidation ist irreversibel; eine Reduktion wird nicht festgestellt. Wahrscheinlich ist die Oxidation mit einer chemischen Reaktion von **45** verbunden.

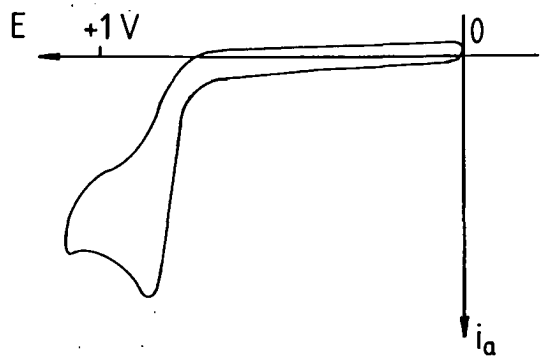
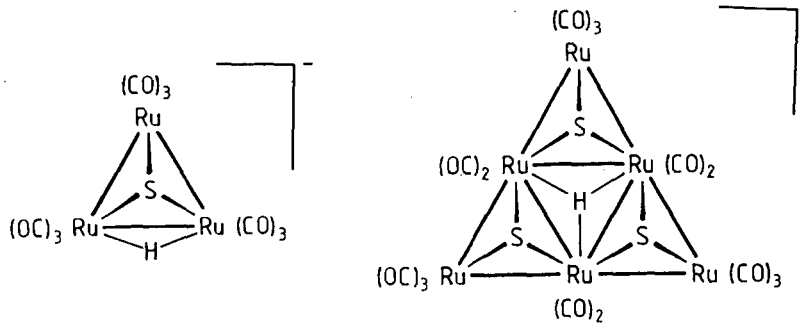


Abb. 61: Cyclovoltammogramm (Vorschubgeschwindigkeit 200 mVs^{-1}) einer CH_3CN-Lösung von $[(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (Anion **45**)

Anders als **40** - **44** läßt sich **45** nicht in das Schema der von den polyedrischen anionischen Rutheniumclustern abgeleiteten schwefelhaltigen Cluster einordnen. Die Struktur von **45** ist in der Chemie der schwefelhaltigen Rutheniumcluster einzigartig. Sie kann als die zweidimensionale Erweiterung des Clustergerüstes von $H_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)$ (**38**) aufgefasst werden:



In jüngster Zeit wurde von *R. D. Adams* et al. über einen Osmiumcluster berichtet, der eine ähnliche Struktur wie **45** besitzt. Der Komplex $Os_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3$[168] besteht wie **45** aus einem großen Dreieck von sechs Metallatomen, das selbst aus vier kleinen Dreiecken zusammengesetzt ist. Die drei äußeren Dreiecke sind von μ_3-Schwefelkappen überbrückt. Von diesen drei Schwefelkappen sind aber zwei an der einen Seite und die dritte an der anderen Seite des Metallgerüstes angeordnet. Dadurch ist die Ecke des Metallgerüstes abgeknickt, die dieses dritte Schwefelatom trägt. Die 18-Elektronen-Regel ist für diesen Osmiumcluster erfüllt; er enthält wie die meisten anderen Cluster dieses Typs 90 Valenzelektronen.

Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechnik

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, in Schlenk-Apparaturen[169] unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Für einige Reaktionen wurden Druckschlenkrohre aus DURAN-Glas (Wandstärke 3.2 mm) verwendet, die einem Innendruck von maximal 8 bar standhalten (Abb. 62). Reaktionen unter Inertgasdruck wurden in 100 ml Edelstahlautoklaven mit Glaseinsätzen ausgeführt. Der Autoklaveninhalt konnte magnetisch gerührt und elektrisch beheizt werden. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Heizmanteltemperatur. Die Autoklavenstation mit der Gasverteilungsanlage ist in Abb. 63 angegeben. Die Gase wurden direkt aus den Gasdruckflaschen durch Kupferleitungen auf die Reaktionsmischung gepreßt. Der gewünschte Druck konnte durch das Autoklavenventil eingestellt werden.

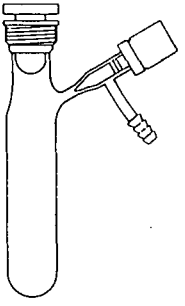
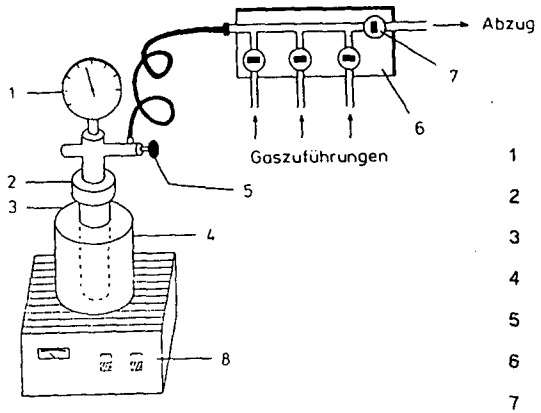


Abb. 62: Druckschlenkrohr

Für photochemische Reaktionen wurde ein Quecksilber-Hochdruckstrahler von Heräus (Typ TQ 150) verwendet. Seine Wärmestrahlung wurde durch einen Wasserkühler aus Duranglas abgeführt. Als Reaktionsgefäße fanden Schlenkrohre Verwendung, die mit Rückschlagventilen versehen waren. Für Reaktionen

mit Gasen konnten sie mit Gaseinleitungsrohren versehen werden. Durch Bechergläser mit Wasser wurden die Schlenkrohre auf Raumtemperatur abgekühlt.



1 Manometer
2 Autoklavenkopf
3 Druckzylinder
4 Heizmantel
5 Nadelventil
6 Gasverteiler
7 Ventil
8 Heiz- und Rührereinheit

Abb. 63: Autoklavenstation

Die neutralen Clusterverbindungen wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie[170] gereinigt. Dazu wurden Glasplatten von 20 × 20 cm mit Aluminiumoxid (G oder G/UV_{254}, Macherey-Nagel) in einer Schichtdicke von 0.5 mm beschichtet[171]. Nach dem Vortrocknen erfolgte die Aktivierung der Platten bei 130 °C im Trockenschrank. Für die Trennungen wurden stets frisch aktivierte Platten verwendet. Die zu trennenden Produktgemische wurden als konzentrierte Methylenchloridlösungen mit einer Pasteur-Pipette auf die Platten aufgetragen und in die Trennkammer eingebracht; die Kapazität einer Platte beträgt bis zu 100 mg Substanz. Als Laufmittel dienten, falls nicht anders angegeben, Gemische von Methylenchlorid und Cyclohexan. Nach erfolgter Trennung wurden die Produkte über Glasfilterfritten unter Schutzgas mit

Methylenchlorid oder Aceton vom Alumiuiumoxid extrahiert und nach dem Abziehen des Lösungsmittels analysenrein erhalten.

Die Kristallisation der neutralen und der ionogenen Clusterverbindungen gelang aus homogenen Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen. Die Aufkonzentrierung der Produkte erfolgte sehr langsam durch das Verdampfen des Lösungsmittels und dessen Absorption in den Kautschukverschluß des Schlenkrohres.

1.2 Lösemittel und Laborgase

Die eingesetzten Lösemittel wurden nach laborüblichen Methoden[172] absolutiert, unter N_2-Atmosphäre destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. Rohes Methylenchlorid wurde zudem vor der Absolutierung mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, neutralisiert und vorgetrocknet. Die Laborgase wurden direkt aus den handelsüblichen Druckzylindern (Carbagas, Messer Griesheim) entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1.3 Ausgangsmaterialien

Die Rutheniumverbindungen $Ru_3(CO)_{12}$[173] und $[N(PPh_3)_2]Cl$[174,175] wurden nach den Literaturvorschriften hergestellt. Alle anderen Reagenzien konnten käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

N-Allylharnstoff (Merck, 98 %)

N-Allylthioharnstoff (Merck, 98 %)

N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff (Merck, 98 %)

Chromhexacarbonyl (Fluka, 98 %)

N,N'-Di-(tert.-butyl)thioharnstoff (Fluka, 97 %)

N,N'-Diethylthioharnstoff (Fluka, 98 %)

N,N'-Dimethylharnstoff (Merck, 97 %)

N,N'-Dimethylthioharnstoff (Merck, 98 %)

N,N'-Diphenylthioharnstoff (Fluka, 98 %)

N,N'-Di-iso-propylthioharnstoff (Merck, 97 %)

Harnstaff (Siegfried, purum)

N-Phenylharnstoff (Merck, 98 %)

Rutheniumchlorid-Hydrat (Johnson-Matthey)

Tetramethylthioharnstoff (Sigma)

Thioharnstoff (Fluka, 99%)

Triphenylphosphin (Merck, 98 %)

Wolframhexacarbonyl (Fluka, 98 %)

1.4 Physikalisch-chemische Messungen

1.4.1 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden mit einem FT-Spektrometer PERKIN-ELMER 1720 X in Transmission aufgenommen, die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Zur Messung in Lösung wurden CaF_2-Zellen verwendet; die Schichtdicke der Lösungen betrug 0.1 mm. Intensitätsangaben wurden abgekürzt: vs = very strong (sehr stark), s = strong (stark), m = medium (mittel), w = weak (schwach), vw = very weak (sehr schwach), sh = shoulder (Schulter).

1.4.2. Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER WP 200 oder mit einem BRUKER AMX 400 gemessen. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind auf der δ-Skala in ppm angegeben. Alle Messungen wurden ohne Tetramethylsilan als Standart gemessen, stattdessen wurde die chemische Verschiebung des Lösungsmittelsignals bezüglich TMS als Referenz verwendet. Die Signalmultiplizität wurde abgekürzt: s = singlet (Singulett), d = dublet (Dublett), t = triplet (Triplett), q = quartet (Quartett), m = multiplet (Multiplett), br = braad (breit), sh = shoulder (Schulter). Die deuterierten Lösungsmittel wurden von ICN bezogen und wiesen einen Deuterierungsgrad von mindestens 99.8 % auf.

1.4.3 Röntgenstrukturanalyse

Die Vermessung der Kristalle erfolgte auf einem Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) und einem Graphit-Monochromator bei Raumtemperatur. Die erhaltenen Datensätze wurden auf dem VAX-Cluster des Rechenzentrums der Université de Neuchâtel mit Hilfe der Programmpakete „SHELXS"[176] und „NRCVAX"[68] bearbeitet. Zeichnungen der Molekülstrukturen wurden unter Verwendung der Programme „PLUTO"[68], „ORTEP"[67] und „SCHAKAL"[113] erstellt. Für jede charakterisierte Verbindung sind Tabellen der wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sowie Zeichnungen der Molekülstruktur im allgemeinen Teil dieser Arbeit aufgeführt, Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sowie Tabellen der Atomkoordinaten und der B_{iso}-Werte befinden sich im Anhang. Standartabweichungen sind eingeklammert angegeben und beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle des vorhergehenden

Wertes. Zu jeder Verbindung können die vollständigen Tabellen der Bindungsabstände und -winkel, der anisotropen Temperaturfaktoren und der Strukturfaktoren unter Angabe des entsprechenden Literaturzitates beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), angefordert werden.

1.4.4 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden von den Mikroanalytischen Laboratorien der RWTH Aachen, der ETH Zürich und der Firma Pascher in Remagen bestimmt.

2 Arbeitsvorschriften zu den Synthesen und Umsetzungen

2.1. Darstellung der Chrom- und Wolframverbindungen

2.1.1 Synthese von $Cr(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$, $W(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$ (1 - 8)[18-21] und *cis*-$W(CO)_4[SC(NHR)]_2$ (9, 10)

In einer Lösung von 110 mg (0.5 mmol) $Cr(CO)_6$ [bzw. 174 mg (0.5 mmol) $W(CO)_6$] in 30 ml Pentan wurden 0.5 mmol des entsprechenden Thioharnstoffs suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde vier bis acht Stunden unter heftigem Rühren bestrahlt. Nach dem Ende der Reaktion lagen die Produkte als gelbe Feststoffe vor. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert. Die Reinigung von **1**, **3** und **4** erfolgte durch Umkristallisation aus Methylenchlorid (**1**) oder aus Pentan (**3** und **4**). Dazu wurden die Verbindungen bei Raumtemperatur gelöst und bei

-20 °C auskristallisiert; sie fielen in Form gelber Nadeln an. Die Verbindungen **2** und **5 - 8** wurden in Methylenchlorid aufgenommen und dünnschichtchromatographisch gereinigt (Laufmittel: für **2**, **5 - 7** CH_2Cl_2, für **8** Cyclohexan/CH_2Cl_2 4 : 6) Die DC-Trennung wurde sofort nach dem Auseinanderlaufen der Banden abgebrochen und die Produkte mit Methylenchlorid aus den gelben Hauptbanden eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden sie als gelbe Pulver erhalten. Die Reinheit der Produkte wurde im Falle von **2 - 4** elementaranalytisch überprüft; die gefundenen Werte für C, H und N waren zufriedenstellend.

Verbindung:	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
Ausbeute (%):	31	15	48	59	28	37	22	33

Bei der dünnschichtchromatographischen Isolierung von **6** und **7** lief unterhalb der Hauptbande noch jeweils eine zweite gelbe Bande. Die Banden wurden mit Methylenchlorid eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden **9** und **10** als gelbe Pulver erhalten und im Hochvakuum getrocknet.

9: $W(CO)_4[SC(NHPh)_2]_2$, gelbes Pulver,
Ausbeute 33 mg (18 %),
$C_{30}H_{24}N_4O_4S_2W$ (752.5), ber.: C 47.88 %, H 3.21 %, N 7.45 %.

10: $W(CO)_4[SC(NH^tBu)_2]_2$, gelbes Pulver,
Ausbeute 49 mg (29 %), gef.: C 39.14 %, H 6.07 %, N 8.09 %,
$C_{22}H_{40}N_4O_4S_2W$ (672.57), ber.: C 39.29 %, H 6.00 %, N 8.33 %.

2.1.2 Darstellung von *fac*-Cr[SC(NPh)(NHPh)]$_3$ (11)

Eine Lösung von 210 mg (0.5 mmol) Cr(CO)$_5$[SC(NHPh)$_2$] (2) und 228 mg (1 mmol) SC(NHPh)$_2$ in THF wurde einen Tag lang unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und einer Dünnschichtchromatographie (CH_2Cl_2 / Cyclohexan 3 : 7) unterworfen. Aus der blauen Bande wurde **11** mit Methylenchlorid extrahiert und aus einem Gemisch von CH_2Cl_2 und Cyclohexan (1 : 1) umkristallisiert. Bei -20 °C kristallisiert **11** in langen dunkelblauen Nadeln aus [Ausbeute 92 mg (25 %)]. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer langsam bei Raumtemperatur eindampfenden Cyclohexan-Methylenchlorid-Lösung erhalten.

Die Darstellung von **11** gelang auch aus Cr(CO)$_6$ und Diphenylthioharnstoff. Dazu wurde eine Lösung von 110 mg (0.5 mmol) Cr(CO)$_6$ und 365 mg (1.6 mmol) SC(NHPh)$_2$ in 30 ml THF in einem Druckschlenkrohr 15 h bei 140 °C gerührt. Nach anfänglicher Gelbfärbung trat allmählich eine Grünfärbung der Lösung auf. Die Reaktionslösung wurde nach dem Ende der Reaktion wie oben beschrieben aufgearbeitet.

11: *fac*-Cr[SC(NPh)(NHPh)]$_3$, blaue Nadeln,

Ausbeute 133 mg (36 %), gef.: C 62.73 %, H 4.75 %, N 11.80 %,

$C_{39}H_{33}N_6CrS_3$ (733.9), ber.: C 63.85 %, H 4.50 %, N 11.46 %.

2.1.3 Darstellung von *tr*-$Cr(CO)_4(PPh_3)(L)$ [12: $L = SC(NMe_2)_2$, 13: $L = PPh_3$] durch Umsetzung von 4 mit PPh_3

Eine Lösung von 39 mg (0.12 mmol) $Cr(CO)_5[SC(NMe_2)_2]$ (4) und 31 mg (0.12 mmol) PPh_3 in 10 ml THF wurde 15 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen und das in wenig CH_2Cl_2 aufgenommene Reaktionsgemisch einer Dünnschichtchromatographie (CH_2Cl_2/Cyclohexan 60 : 40) unterworfen. Aus der ersten gelben Bande wurde **13**, aus der zweiten **12** mit CH_2Cl_2 eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden beide Produkte als gelbe Pulver erhalten.

12: *tr*-$Cr(CO)_4(PPh_3)[SC(NMe_2)_2]$, gelbes Pulver,
Ausbeute 19 mg (28 %), ber.: C 58.06 %, H 4.87 %, N 5.01 %,
$C_{27}H_{27}N_2O_4PSCr$ (558.6).

13: *tr*-$Cr(CO)_4(PPh_3)_2$, gelbes Pulver, Ausbeute 11 mg (15 %).

2.2 Synthese der Cluster $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCSNHR^2)$ (14: $R^1 = R^2 = H$, 15: $R^1 = H$, $R^2 = CH_2CH{=}CH_2$, 16: $R^1 = R^2 = Me$, 17: $R^1 = R^2 = Ph$)

In 30 ml THF wurden 320 mg (0.5 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 0.55 mmol des betreffenden Thioharnstoffs drei Tage bei Raumtemperatur magnetisch gerührt; der Ablauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch überwacht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur wurde der in Dichlormethan aufgenommene Rückstand dünnschichtchromatographisch getrennt (Tab. 33). Die Substanzen wurden anschließend mit Dichlormethan extrahiert, aus einem

Gemisch Dichlormethan-Pentan kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Tab. 33: Dünnschichtchromatographische Isolierung von **14** - **17**

Verbindung	**14**	**15**	**16**	**17**
Laufmittelgemisch				
[Cyclohexan : CH_2Cl_2]	1 : 10	5 : 7	5 : 3	8 : 3
R_f	0.21 - 0.4	0.55 - 0.65	0.63 - 0.74	0.58 - 0.76

14 $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCSNH}_2)$, rotbraune Kristalle,
Ausbeute 118 mg (37 %), gef.: C 19.47 %, H 0.70 %, N 4.43 %,
$C_{10}H_4N_2O_9Ru_3S$ (631.4), ber.: C 19.02 %, H 0.64 %, N 4.44 %.

15 $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCSNHCH}_2CH{=}CH_2)$, rote Kristalle,
Ausbeute 30 mg (11 %),
$C_{13}H_8N_2O_9Ru_3S$ (671.5).

16 $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-MeNCSNHMe})$, rote Kristalle,
Ausbeute 148 mg (45 %), gef.: C 22.44 %, H 1.33 %, N 4.20 %,
$C_{12}H_8N_2O_9Ru_3S$ (659.5), ber.: C 21.86 %, H 1.22 %, N 4.25 %.

17 $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhNCSNHPh})$, rotbraune Kristalle,
Ausbeute 230 mg (59 %), gef.: C 33.89 %, H 1.58 %, N 3.48 %,
$C_{22}H_{12}N_2O_9Ru_3S$ (783.6) ber.: C 33.72 %, H 1.55 %, N 3.48 %.

2.3 Synthese der Cluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCONHR^2)$ (18: $R^1 = R^2 = H$, 19: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, 20: $R^1 = R^2 = Me$, 21: $R^1 = H$, $R^2 = CH{=}CHCH_3$)

In 30 ml THF wurden 320 mg (0.50 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 0.55 mmol des betreffenden Harnstoffs sieben Stunden unter Rückfluß gerührt. Der Ablauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch überwacht. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel abgezogen und der in wenig Dichlarmethan gelöste Rückstand einer dünnschichtchromatagraphischen Reinigung unterworfen (Tab. 34). Die Produkte **18** bis **21** wurden aus den orangefarbenen Hauptzonen mit Dichlormethan eluiert; bei **21** wurden zwei Hauptbanden erhalten. Daneben werden bei allen Trennungen neben Spuren von $H_4Ru_4(CO)_{12}$ noch solche von nicht umgesetzten $Ru_3(CO)_{12}$ gefunden.

Tab. 34: Dünnschichtchromatographische Isolierung von **18** - **21**

Verbindung	**18**	**19**	**20**	**21**
Laufmittelgemisch				
[Cyclohexan : CH_2Cl_2]	10 : 1	8 : 3	7 : 4	7 : 5
R_f	0.26-0.43	0.56-0.75	0.29-0.46	*cis*-**21**: 0.70
				tr.-**21**: 0.50

18 $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}HNCONH_2)$, brauner Feststoff,
Ausbeute 35 mg (11 %), gef.: C 23.17 %, H 1.56 %, N 4.55 %,
$C_{10}H_4N_2O_{10}Ru_3$ (615.4)·0.75 THF, ber.: C 23.32 %, H 1.51 %, N 4.18 %.

19: $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHPh})$, braune Kristalle,

Ausbeute 41 mg (12 %), gef.: C 26.59 %, H 2.12 %, N 2.36 %,

$C_{16}H_8N_2O_{10}Ru_3$ (691.5) · 3.5 CH_2Cl_2 · THF, ber.: C 26.61 %, H 2.18 %, N 2.64 %.

20: $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-MeNCONHMe})$, orangefarbene Nadeln,

Ausbeute 140 mg (44 %), gef.: C 22.25 %, H 1.22 %, N 4.32 %,

$C_{12}H_8N_2O_{10}Ru_3$ (643.4) ber.: C 22.40 %, H 1.25 %, N 4.35 %.

21: $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHMe})$, orangefarbene Kristalle,

Ausbeute 36 mg (11 %), gef.: C 27.20 %, H 2.13 %, N 3.81 %,

$C_{13}H_8N_2O_{10}Ru_3$ (651.4) · 0.8 THF, ber.: C 27.29 %, H 2.03 %, N 3.93 %.

2.4 Synthese der Cluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ (22), $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[C(NHR)_2]_2$ (23: R = Et, 25: R = ^{i}Pr), $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[C(NHR)_2]$ (24: R = Et, 26: R = ^{i}Pr) und $Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCNHEt})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ (27)

2.4.1 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NHEt)_2$

Eine Lösung von 320 mg (0.5 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 73 mg (0.55 mmol) $SC(NHEt)_2$ in 20 ml THF wurde eine Stunde lang unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 5 ml Dichlormethan gelöst und einer präparativen Dünnschichtchromatographie unterworfen (Laufmittelgemisch Cyclohexan : Dichlormethan 1 : 1). Die Produkte **22**, **23** und **24** wurden mit Dichlormethan aus der ersten, zweiten und dritten Zone, **27** aus einer grünen Zone extrahiert. Beim Abziehen des Lösungsmittels kristallisierten

22 und **27** aus. Dagegen wurden **23** und **24** aus Dichlarmethan-Pentanlösungen ausgefällt und wie **22** im Hochvakuum getrocknet.

22: $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$, orangefarbene Nadeln,
Ausbeute 41 mg (12 %), gef.: C 24.51 %, H 1.77 %, N 4.06 %,
$C_{14}H_{12}N_2O_9Ru_3S$ (687.6), ber.: C 24.46 %, H 1.76 %, N 4.07 %.

23: $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NHEt)_2]_2$, rotbrauner Feststoff,
Ausbeute 18 mg (4 %), gef.: C 25.11 %, H 2.64 %, N 5.88 %,
$C_{19}H_{24}N_4O_9Ru_4S_2$ (920.8), ber.: C 24.78 %, H 2.63 %, N 6.08 %.

24: $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NHEt)_2]$, rotbrauner Feststoff,
Ausbeute 30 mg (7 %), gef.: C 21.25 %, H 1.33 %, N 3.43 %,
$C_{15}H_{12}N_2O_{10}Ru_4S_2$ (848.7), ber.: C 21.23 %, H 1.43 %, N 3.30 %.

27: $Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCNHEt})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$,
dunkelgrüne Kristalle, Ausbeute 2 mg, $C_{26}H_{22}N_4O_{16}Ru_6S_2$ (1317.0).

2.4.2 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NH^iPr)_2$

Eine Lösung von 320 mg (0.5 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 80 mg (0.55 mmol) $SC(NH^iPr)_2$ in 20 ml THF wurde acht Stunden lang unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 5 ml Dichlormethan gelöst und durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt (Laufmittel Cyclohexan : Dichlormethan 1 : 1). Die Produkte **25** und **26** wurden mit Dichlormethan aus der ersten bzw. zweiten Bande extrahiert; beim Einengen ihrer

Lösungen kristallisierten beide Verbindungen aus.

25: $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]_2$, dunkelrote Kristalle,
Ausbeute 107 mg (22 %), gef.: C 28.14 %, H 3.21 %, N 5.37 %,
$C_{23}H_{32}N_4O_9Ru_4S_2$ (977.0), ber.: C 28.26 %, H 3.28 %, N 5.74 %.

26: $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NH^iPr)_2]$, dunkelrote Kristalle,
Ausbeute 105 mg (24 %) gef.: C 23.90 %, H 1.92 %, N 3.47 %,
$C_{17}H_{16}N_2O_{10}Ru_4S_2$ (876.7), ber.: C 23.30 %, H 1.83 %, N 3.20 %.

2.4.3 Umwandlung von 25 in 26

Eine Lösung von 100 mg (0.10 mmol) **25** und 64 mg (0.1 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ in 15 ml THf wurde acht Stunden lang unter UV-Bestrahlung gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 2 ml Dichlormethan gelöst und einer dünnschichtchromatischen Trennung (CH_2Cl_2 / Cyclohexan 1 : 1) unterworfen. Aus der zweiten Bande wurde nicht umgesetztes **25** (65 mg), aus der dritten Bande **26** (15 mg) isoliert.

2.5 Synthese der Cluster $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-}S)(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ (28) und $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}S\text{-}Ru(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ (29)

2.5.1 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NH^tBu)_2$ unter Lichtausschluß

Eine Lösung von 370 mg (0.58 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 80 mg (0.5 mmol) $SC(NH^tBu)_2$ in 30 ml THF wurde bei 20 °C 14 Tage lang im abgedunkelten

Schlenkrohr gerührt. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch überwacht. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 5 ml Dichlormethan gelöst. Die Isolierung der Produkte erfolgte durch Dünnschichtchromatographie (Laufmittel CH_2Cl_2 / Cyclohexan 6 : 5). Die Produkte **28** und **29** wurden aus der zweiten und der dritten Bande mit Dichlormethan eluiert. Sie wurden aus Cyclohexan kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

28: $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$, orangefarbene Kristalle,
Ausbeute 39 mg (11 %), gef.: C 28.45 %, H 2.81 %, N 3.80 %,
$C_{17}H_{20}N_2O_8Ru_3S$ (715.6), ber.: C 28.53 %, H 2.82 %, N 3.91 %.

29: $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu}(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$, gelbe Kristalle,
Ausbeute 19 mg (4 %), gef.: C 27.02 %, H 2.17 %, N 2.94 %,
$C_{21}H_{20}N_2O_{12}Ru_4S$ (928.7), ber.: C 27.16 %, H 2.17 %, N 3.02 %.

2.5.2 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NH^tBu)_2$ unter UV-Bestrahlung

Der Versuch wurde mit dem oben angegebenen Ansatz durchgeführt. Während der Reaktion wurde die Reaktionsmischung durch UV-Licht bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls wie oben angegeben. Aus der zweiten gelben Zone wurde **29** in einer Ausbeute von 51 mg (11 %) erhalten.

2.6 Synthese von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu}(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (30)

In 30 ml THF wurden unter Rühren 320 mg (0.5 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 66 mg (0.5 mmol) $SC(NMe_2)_2$ bestrahlt. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch

überwacht. Nach sieben Tagen wurde das Lösungsmittel vom Reaktionsgemisch abgezogen, der Rückstand in 5 ml Dichlormethan gelöst und dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel CH_2Cl_2 / Cyclohexan 6 : 5). Aus der gelben Hauptbande wurde **30** mit Dichlormethan eluiert und nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet.

30: $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$, gelbe Kristalle, Ausbeute 169 mg (52 %), gef.: C 29.93 %, H 2.69 %, N 2.67 %, $C_{17}H_{12}N_2O_{12}Ru_4S$ (872.7) · 1.2 C_6H_{12}, ber.: C 29.85 %, H 2.73 %, N 2.88 %.

2.7 Synthese der Cluster $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ (31), $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ (32), $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_7(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]_2$ (33) und $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_8(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]$ (34)

In 30 ml THF wurden 320 mg (0.5 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 66 mg (0.5 mmol) $SC(NMe_2)_2$ zwei Stunden lang in einem abgedunkelten Schlenkrohr unter Rückfluß gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel abgezogen und der in 5 ml aufgenommene Rückstand im Dunkeln dünnschichtchromatographisch getrennt (Laufmittel CH_2Cl_2 : Cyclohexan 1 : 1). Aus den ersten drei gelben Zonen wurden **32**, **30** und **31**, aus den nachfolgenden zwei orangefarbenen Zonen **34** und **33** mit Dichlormethan eluiert. Beim Trocknen im Hochvakuum erstarrte das nach dem Abziehen des Lösungsmittels ölig vorliegende **31** zu einem gelben Feststoff, der sich bei Lichtzutritt rasch dunkelbraun färbte und sich nicht kristallisieren ließ. Aus ihren Dichlormethan/Pentanlösungen konnten **32** und **33** ausgefällt werden, während **34** beim Abziehen Eluierungsmittels

kristallisierte. Alle Verbindungen wurden im Hochvakuum getrocknet.

Bei der Reaktionsdurchführung unter Tageslicht konnten unter sonst gleichen Bedingungen neben Spuren von **30** nur **32** - **34** isoliert werden.

31: $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$, gelber Feststoff,
Ausbeute 20 mg (6 %), $C_{13}H_{12}N_2O_8Ru_3S$ (659.5).

32: $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$, gelbe Kristalle,
Ausbeute 36 mg (11 %), gef.: C 23.72 %, H 2.09 %, N 4.38 %,
$C_{13}H_{12}N_2O_8Ru_3S$ (659.5), ber.: C 23.67 %, H 1.83 %, N 4.25 %.

33: $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_7(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]_2$, dunkelrote Kristalle,
Ausbeute 28 mg (12 %), gef.: C 25.40 %, H 2.70 %, N 5.96 %,
$C_{19}H_{24}N_4O_9Ru_4S_2$ (920.8), ber.: C 24.78 %, H 2.63 %, N 6.08 %.

34: $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_8(\mu_4\text{-S})_2]C(NMe_2)_2]$, dunkelrote Kristalle,
Ausbeute 22 mg (10 %), gef.: C 21.05 %, H 1.50 %, N 3.29 %,
$C_{15}H_{12}N_2O_{10}Ru_4S_2$ (848.7), ber.: C 21.23 %, H 1.43 %, N 3.30 %.

2.8 Synthese der Cluster

$Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-}S)[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (35),

$Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CNMe_2)_2(\mu_4\text{-}S)_2$ (36) und

$Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_6(\mu_4\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}Me_2NCNMeCH_2CNMe_2)$ (37)

2.8.1 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff bei 140 °C

In einem Edelstahlautaklaven wurden in 30 ml THF 320 mg (0.5 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 80 mg (0.6 mmol) $SC(NMe_2)_2$ sieben Stunden lang bei 140 °C gerührt. Nach dem Ende der Reaktion wurde das Lösungsmittel abgezogen und der in 5 ml Dichlormethan aufgenommene Reaktionsrückstand einer dünnschichtchromatographischen Trennung unterworfen (Laufmittel CH_2Cl_2 : Cyclohexan 6 : 5). Aus der gelben ersten Zone wurde **30**, aus der roten zweiten Zone **36**, aus der orangenen dritten Zone **35** und aus der roten vierten Zone **37** jeweils mit Dichlormethan eluiert. Die Verbindungen wurden vom Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum getrocknet. Die angegebenen Ausbeuten wurden mit Methandruck erzielt. Neben 15 mg **30** wurden erhalten:

35: $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-}S)[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$, orangefarbene Kristalle,

Ausbeute 56 mg (17 %), gef.: C 24.12 %, H 1.76 %, N 3.95 %,

$C_{21}H_{17}N_3O_{13}Ru_5S_2$ (1089.9) · 0.2 C_6H_{12}, ber.: C 24.11 %, H 1.77 %, N 3.80 %.

36: $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CNMe_2)_2(\mu_4\text{-}S)_2$, dunkelrote Kristalle,
Ausbeute 31 mg (10 %) gef.: C 21.34 %, H 1.26 %, N 3.06 %,
$C_{17}H_{12}N_2O_{11}Ru_5S_2$ (989.8) · 0.1 C_6H_{12}, ber.: C 21.18 %, H 1.33 %, N 2.81 %.

37: $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_6(\mu_4\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}Me_2NCNMeCH_2CNMe_2)$, rotbraune Kristalle,
Ausbeute 19 mg (7 %), gef.: C 24.22 %, H 2.24 %, N 4.61 %,
$C_{17}H_{17}N_3O_9Ru_4S_2$ (875.8) · 0.15 C_6H_{12}, ber.: C 24.20 %, H 2.13 %, N 4.73 %.

2.8.2 Thermolyse von 30

In einem Edelstahlautoklaven wurden 170 mg (0.19 mmol) $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ (**30**) in 30 ml Cyclohexan gelöst und 14 h lang bei 140 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand dünnschichtchromatographisch getrennt (Laufmittel CH_2Cl_2 : Cyclohexan 1 : 1). Aus den ersten drei Hauptzonen wurden **38** (22 mg, 20 %), **30** (79 mg, 46 %) und **35** (28 mg, 18 %) isoliert.

2.8.3 Thermolyse von 35

In einem Druckschlenkrohr wurden 4 mg (0.004 mmol) $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-}S)[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (**35**) in 12 ml THF gelöst 30 min lang bei 140 °C gerührt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels in wenig Dichlormethan aufgenommene Rückstand wurde einer Dünnschichtchromatographie (Laufmittel CH_2Cl_2 / Cyclohexan 11 : 9) unterworfen. Aus der einzigen Zone wurde **36** (2 mg, 40 %) isoliert.

2.9 Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff unter Wasserstoffdruck

In einem Edelstahlautoklaven wurden 320 mg (0.5 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 80 mg (0.61 mmol) $SC(NMe_2)_2$ in 15 ml THF gelöst. Die Mischung wurde mit 50 bar Wasserstoffgas beaufschlagt und zwei Stunden bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven und dem Ablassen des Gases wurde die orangerote Reaktionslösung zur Trockene gebracht. Der mikrokristalline Rückstand wurde dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Aus der Waschflüssigkeit wurden 8 mg **38** gewonnen. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 364 mg.

Der gewaschene Rückstand wurde in wenig Dichlormethan gelöst und zur Kristallisation gebracht. Aus der Lösung kristallisierten ca. 80 mg **38** und **40** in Form hellroter Kristalle aus.

Beim Ansäuern des in 15 ml Dichlormethan gelösten Reaktionsrückstandes mit 50 µl einer 50 %igen HBF_4-Lösung färbte sich die Lösung schlagartig gelb. Sie wurde dünnschichtchromatographisch getrennt (Laufmittel Cyclohexan : CH_2Cl_2 10 : 1). Aus der gelben Hauptbande wurde **38** mit Dichlormethan eluiert und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

38: $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$, gelbe Kristalle,
$C_9H_2O_9Ru_3S$ (589.2), Ausbeute 125 mg (42 %).

2.10 Umsetzungen von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff unter Methandruck

2.10.1 Synthese von $[Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]^{2-}$ (42) und $[(\mu_2\text{-}H)Ru_5(CO)_{11}(\mu_3\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]^-$ (43)

Eine Lösung von 640 mg (1 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 100 mg (0.77 mmol) $SC(NMe_2)_2$ in 15 ml THF wurde in einen Edelstahlautoklaven gegeben. Nach dem Aufpressen von 65 bar Methan wurde die Lösung zwei Stunden lang bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wurde das Inertgas abgelassen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Reaktionsrückstand in Dichlormethan aufgenommen. Nach kurzer Zeit fiel Anion **43** als Tetramethylformamidiniumsalz aus. Der mikrokristalline Niederschlag wurde mit Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

42 $[HC(NMe_2)_2][(\mu_2\text{-}H)Ru_5(CO)_{11}(\mu_3\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)]$, dunkelrote Kristalle,
Ausbeute 312 mg (50 %), gef.: C 22.11 %, H 1.59 %, N 2.65 %,
$C_{19}H_{14}N_2O_{14}Ru_5S$ (1031.8), ber.: C 22.12 %, H 1.37 %, N 2.72 %.

Eine Lösung von 100 mg (0.1 mmol) $[HC(NMe_2)_2][(\mu_2\text{-}H)Ru_5(CO)_{11}(\mu_3\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)]$ (Anion **43**) in 20 ml Methanol wurde mit einer konzentrierten methanolischen Lösung von 86 mg (0.15 mmol) $[N(PPh_3)_2]Cl$ versetzt und bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Bei der langsamen Kristallisation bei Raumtemperatur bildeten sich dunkelrote Kristalle von $[N(PPh_3)_2]_2[Ru_5(CO)_{12}(\mu_3\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]$ (Anion **42**). Bei genügend langer Auskristallisation war die Ausbeute quantitativ.

43: $[N(PPh_3)_2]_2[Ru_5(CO)_{12}(\mu_3\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]$, dunkelrote Kristalle,

Ausbeute 146 mg (97 %), gef.: C 51.15 %, H 3.12 %, N 1.43 %,

$C_{86}H_{50}N_2O_{14}P_4Ru_5S$ (2006.7), ber.: C 51.47 %, H 3.01 %, N 1.40 %.

2.10.2 Synthese von $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_5(CO)_{12}(\mu_3\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)$ (44)

In einem Schlenkrohr wurden zu 50 mg (0.048 mmol) $[HC(NMe_2)_2]$-$[(\mu_2\text{-}H)Ru_5(CO)_{11}(\mu_3\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)]$ (**43**) in 50 ml CH_2Cl_2 10 µl einer 50 % igen ätherischen Lösung von HBF_4 (0.05 mmol) gegeben. Bei der Zugabe fiel **44** aus; die überstehende Lösung war nur noch schwach gefärbt. Nach dem Waschen des Niederschlages mit CH_2Cl_2 lag **44** analysenrein vor.

44: $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_5(CO)_{12}(\mu_3\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)$, rotbrauner Niederschlag,

Ausbeute 87 mg (97 %), gef.: C 18.00 %, H 0.21 %,

$C_{14}H_2O_{14}SRu_6$ (931.6), ber.: C 18.05 %, H 0.22 %.

2.10.3 Darstellung von $[(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{16}(\mu_2\text{-}S)_2]^-$ (45)

In einem Edelstahlautoklaven wurden 320 mg (0.5 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 86 mg (0.65 mmol) $SC(NMe_2)_2$ in 20 ml THF gelöst. Die Mischung wurde mit 65 bar Methan (oder Stickstoff, Argon) unter Druck gesetzt und unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde der Reaktor abgekühlt. Nach dem Ablassen des Gases wurde die rotbraune Reaktionslösung zur Trockene gebracht. Nach dem Aufnehmen in Dichlormethan fiel Anion **45** als Salz in Form rotbrauner Kristalle aus.

45: $[HC(NMe_2)_2][(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]$, braunrote Kristalle,

Ausbeute 38 mg (14 %), gef.: C 19.56 %, H 1.15 %, N 2.40 %,

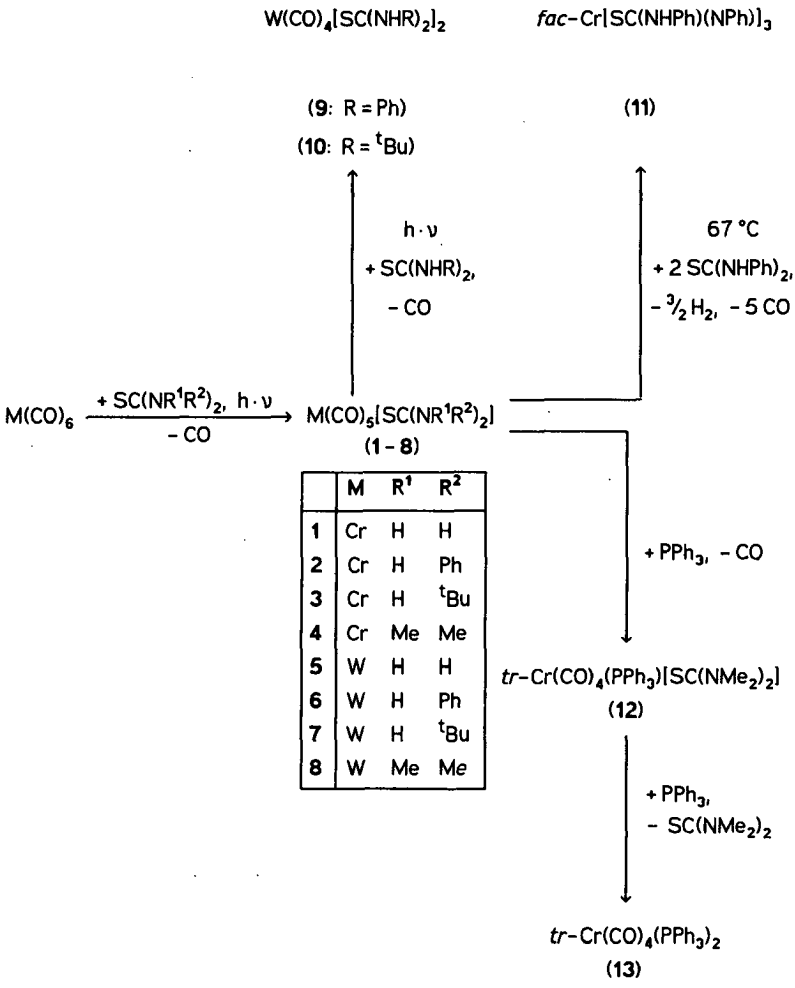
$C_{20}H_{14}N_2O_{15}Ru_6S_3$ (1225.0), ber.: C 19.61 %, H 1.15 %, N 2.28 %.

Zusammenfassung

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, das Koordinationsverhalten und das Reaktionsmuster von Thioharnstoffen gegenüber ein- und dreikernigen Metallcarbonylen zu untersuchen.

Der erste Abschnitt dieser Arbeit ist der Umsetzung von Thioharnstoffen mit den Hexacarbonylen $M(CO)_6$ (M = Cr, W) gewidmet. Diese Reaktion führt bekanntlich unter photochemischer[18-23] oder thermischer[22] Aktivierung zu Komplexen des Typs $M(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$. Bei der Neuuntersuchung im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die bekannten Chromkomplexe **1 - 4** (**1**[19]: $R^1 = R^2 = H$, **2**[18]: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, **3**[19]: $R^1 = H$, $R^2 = {}^tBu$, **4**[19]: $R^1 = R^2 = Me$) sowie die ebenfalls bekannten Wolframkomplexe **5 - 8** (**5**[21]: $R^1 = R^2 = H$, **6**[18]: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, **7**[20]: $R^1 = H$, $R^2 = {}^tBu$, **8**[21]: $R^1 = R^2 = Me$) erhalten (Abb. 64). Bei der dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung der aus der Umsetzung von $W(CO)_6$ mit N,N'-Diphenylthioharnstoff und mit N,N'-Di(tert.)-butylthioharnstoff erhaltenen Reaktionsgemische wurden daneben noch die neuen disubstituierten Komplexe *cis*-$W(CO)_4[SC(NHPh)_2]_2$ (**9**) bzw. *cis*-$W(CO)_4[SC(NH^tBu)_2]_2$ (**10**) gefunden.

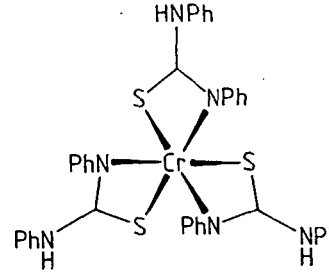
Weitere Untersuchungen an den Wolframverbindungen **5 - 8** führten wegen deren Zersetzlichkeit zu keinen neuen Ergebnissen. Dagegen kann durch Erhitzen von $Cr(CO)_5[SC(NHPh)_2]$ (**2**) in Gegenwart von überschüssigem $SC(NHPh)_2$ der Komplex *fac*-$Cr[SC(NPh)(NHPH)]_3$ (**11**) dargestellt werden (Abb. 64). Dieser Komplex enthält zweizähnige Thioureatoliganden, eine Rarität innerhalb der klassischen Komplexchemie. Die Entschwefelung der Verbindungen **1 - 4** zur Herstellung von diaminocarbenhaltigen Komplexen mit Raney-Nickel, Quecksilber und NiCRA[73] gelingt nicht. Lediglich bei der Umsetzung von **4** mit



	M	R^1	R^2
1	Cr	H	H
2	Cr	H	Ph
3	Cr	H	^{t}Bu
4	Cr	Me	Me
5	W	H	H
6	W	H	Ph
7	W	H	^{t}Bu
8	W	Me	Me

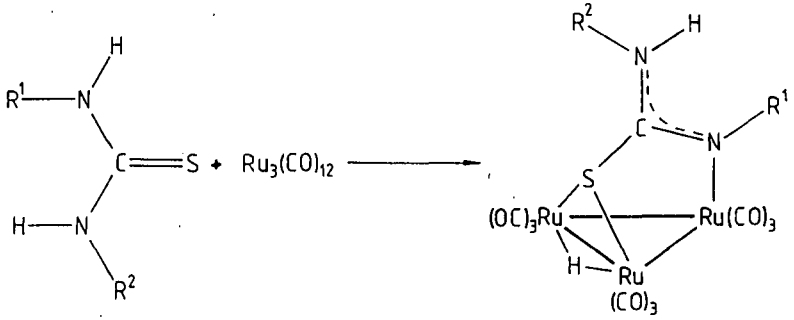
Abb. 64: Darstellung und Reaktionen der Verbindungen $M(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$

Triphenylphosphin tritt eine Reaktion auf: Durch Substitution eines Carbonyls durch PPh_3 bildet sich *tr*-$Cr(CO)_4[SC(NMe_2)_2](PPh_3)$ (**12**), welches mit weiterem PPh_3 unter Eliminierung von Tetramethylthioharnstoff zu *tr*-$Cr(CO)_4(PPh_3)_2$ (**13**)[75] weiterreagiert.



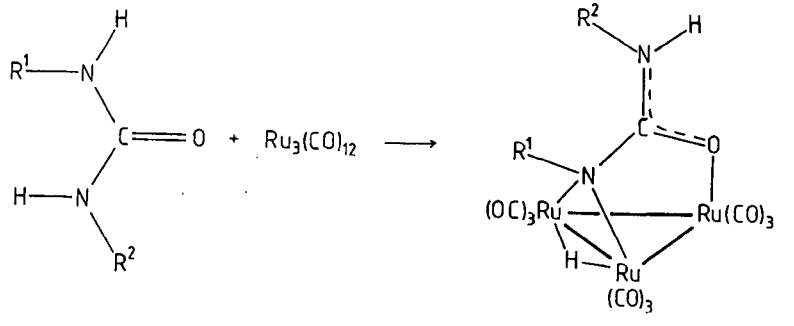
11

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Reaktion von Thioharnstoffen mit Tritutheniumdodecacarbonyl studiert. Die Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Thioharnstoff und dessen Allyl-, N,N'-Dimethyl- und N,N'-Diphenylderivat gelingt schon bei Raumtemperatur: In den entstehenden Clustern $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCSNHR^2)$ (**14**: $R^1 = R^2 = H$, **15**: $R^1 = H$, $R^2 = CH_2CH{=}CH_2$, **16**: $R^1 = R^2 = Me$, **17**: $R^1 = R^2 = Ph$) überbrückt ein $\mu_3\text{-}\eta^2$-gebundener Thioureatoligand ein dreieckiges Metallgerüst; das Schwefelatom des Liganden verbrückt zwei Metallatome, während ein Stickstoffatom terminal an das dritte Rutheniumatom koordiniert ist. Ein durch N-H-Aktivierung aus dem Thioharnstoff abgespaltener Hydridligand überspannt die Kante der schwefelgebundenen Metallatome.



(14 - 17)

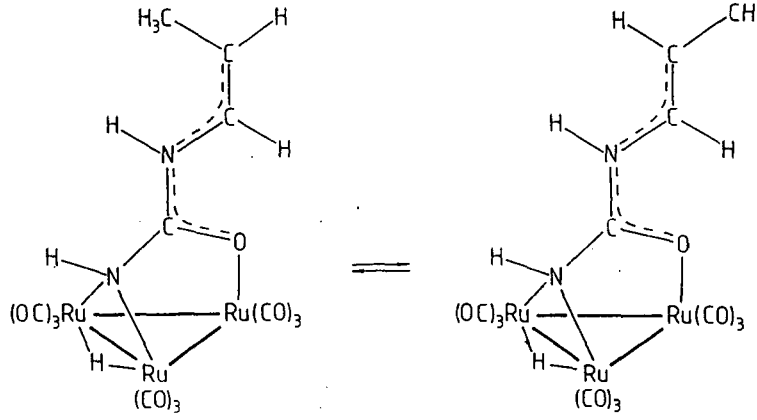
Die sauerstoffanalogen Harnstoffe waren zuvor noch nicht mit metallorganischen Verbindungen umgesetzt worden. Ihre Umsetzung mit $Ru_3(CO)_{12}$ gelingt nicht mehr bei Raumtemperatur, sondern nur durch thermische Aktivierung. Neben Harnstoff werden auch mit seinen Derivaten Cluster des Typs $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9\text{-}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCONHR^2)$ (**18**: $R^1 = R^2 =$ H, **19**: $R^1 =$ H, $R^2 =$ Ph, **20**: $R^1 = R^2 =$ Me) erhalten. Im Gegensatz zum Thioureatoliganden in **14 - 17**



(18 - 20)

überbrückt im μ_3-η^2-gebundenen Ureatoliganden nicht das Chalcogenatom, sondern ein Stickstoffatom eine Kante des Rutheniumdreiecks. Das Sauerstoffatom des Liganden ist terminal an das dritte Metallatom gebunden.

Bei der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Allylharnstoff wird überraschenderweise nicht der erwartete Komplex $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH}_2\text{CH=CH}_2)$, sondern das cis- und das trans-Isomere von $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHCH}_3)$ (*cis*-**21** und *trans*-**21**) erhalten. Beide Verbindungen enthalten keinen Allyl-, sondern einen Methylvinylsubstituenten. Die Isomere von **21** stehen in Lösung im Gleichgewicht:



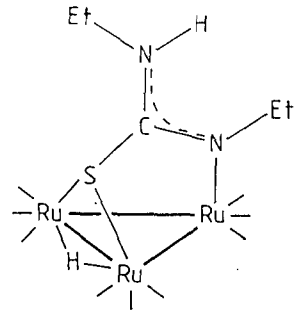
(*cis*-**21**) (*trans*-**21**)

Die Reaktion von Thiohornstoffen mit $Ru_3(CO)_{12}$ führt nicht ausschließlich zu dreikernigen Clustern mit μ_3-η^2-gebundenen Thioureatoliganden. Die Bildung dieses Clustertyps beschränkt sich auf Thiohornstoff und solche Derivate, deren Substituenten sterisch nicht zu anspruchsvoll sind. Im folgenden werden Cluster vorgestellt, die aus der Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit N,N'-Diethyl-, N,N'-Diiso-

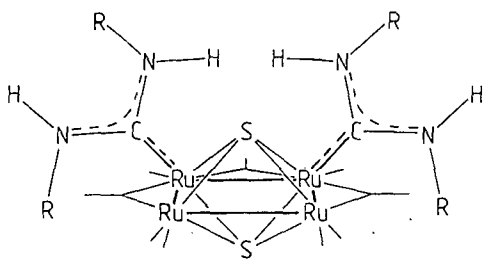
propyl- und mit N,N'-Di-(tert.-butyl)Thioharnstoff hervorgehen.

Bei der Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NHEt)_2$ und mit $SC(NH^iPr)_2$ werden neben dem dreikernigen Komplex $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCONHEt)$ (**22**) die vierkernigen Cluster $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NHR)_2]_2$ (**23**: R = Et, **25**: R = ^{i}Pr) und $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[C(NHEt)_2]$ (**24**: R = Et, **26**: R = ^{i}Pr) gebildet. Zusätzlich tritt bei der Reaktion mit Diethylthioharnstoff in Spuren der sechskernige Cluster $Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCNHEt)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCSNHEt)$ (**27**) auf (Abb. 65). Die vierkernigen Cluster **23** - **26** enthalten ein annähernd quadratisches planares Metallgerüst, das an beiden Seiten von μ_4-Schwefelliganden überbrückt ist. Die Schwefelatome wie auch die Dialkyldiaminocarbenliganden sind durch Bindungsbruch der C-S-Bindung des eingesetzten Thioharnstoffs entstanden. Verblüffend ist die Anordnung dieser Carbenliganden in **23** und **25**: Sie sind nicht nur an benachbarte Rutheniumatome koordiniert, sondern auch zur gleichen Seite gerichtet. In **24** und **26** ist ein Carbenligand formal durch einen Carbonylliganden ersetzt.

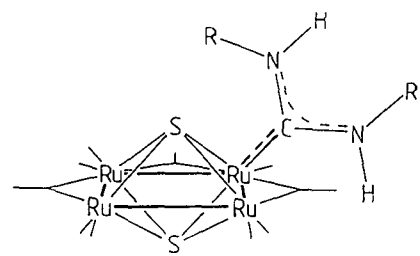
In **27** sind sechs Rutheniumatome in Form einer Wanne ausgebildet: Zwei gegenüberliegende Kanten eines annähernd planares Trapezes aus vier Metallatomen sind von Rutheniumatomen überbrückt. Diese Atome weisen zur gleichen Seite des Trapezes. Die so verbrückten Kanten weisen mit 3.081(3) Å und 3.231(3) Å bemerkenswert lange Metall-Metall-Abstände auf. Das Trapez ist auf der den Rutheniumbrücken zugewandten Seite von einem μ_4-Schwefelliganden überspannt. Auf der anderen Seite wird der Metallverband von einem $\mu_3\text{-}\eta^2$-Diethylthioureatoligand und einem $\mu_3\text{-}\eta^2$-Diethyldiaminocarbenligand überbrückt. Das Schwefelatom des Thioureatoliganden verbrückt eine Kante des Trapezes, während ein Stickstoffatom an das diese Kante überspannende Rutheniumatom koordiniert ist. Der Diaminocarbenligand ist ähnlich koordiniert:



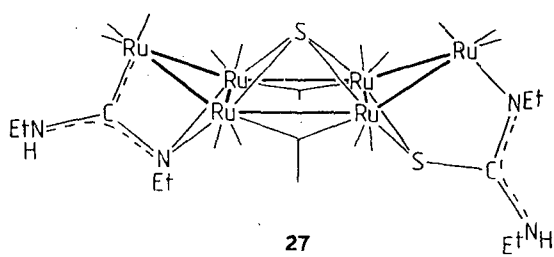
22



23: R = Et, 25: R = ^{i}Pr



24: R = Et, 26: R = ^{i}Pr

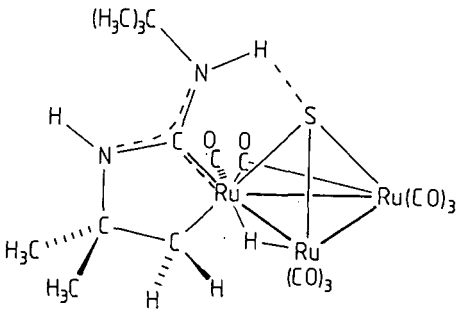


27

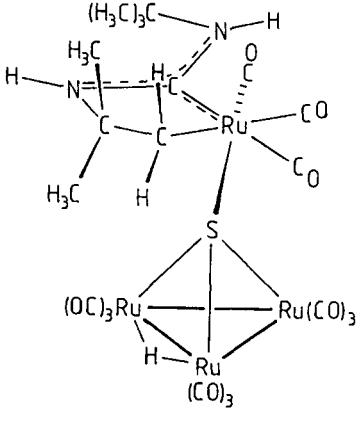
Abb. 65: Isolierte Reaktionsprodukte aus der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit N,N'-Diethylthioharnstoff (R = Et) und N,N'-Diisopropylthioharnstoff (R = ^{i}Pr)

Ein Stickstoffatom ist μ_2-verbrückend an die gegenüberliegende Kante gebunden, und das Carbenkohlenstoffatom ist an das verbleibende Rutheniumatom koordiniert. Zusammen mit den sechzehn Carbonylen stellen die Liganden dem Metallgerüst 46 Valenzelektronen und damit zwei mehr zur Verfügung, als zur Ausbildung der Clusterstruktur benötigt würden. Offenbar weicht der Cluster diesem Elektronenüberschuß durch eine Abnahme der Bindungsordung zwischen den Metall-Metall-Bindungen aus; als Folge treten die beiden ungewöhnlich langen Abstände innerhalb des Clustergerüstes auf.

Wiederum andere Clustertypen werden bei der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit N,N'-Di-(tert.-butyl)thioharnstoff gebildet: In den Komplexen $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ **(28)** und $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu-}(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ **(29)** wird nicht nur ein C-S-Bindungsbruch des Thioharnstoffs beobachtet. Vielmehr wird auch die C-H-Bindung einer tert.-Butylgruppe oxidativ an ein Rutheniumatom addiert. Diese C-H-Aktivierung findet



28

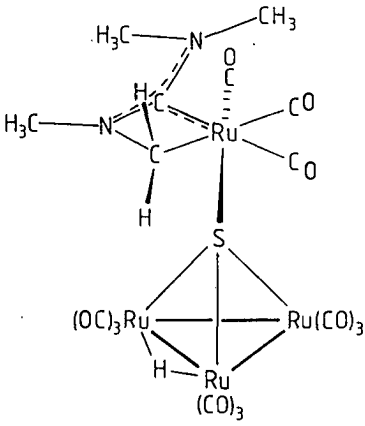


29

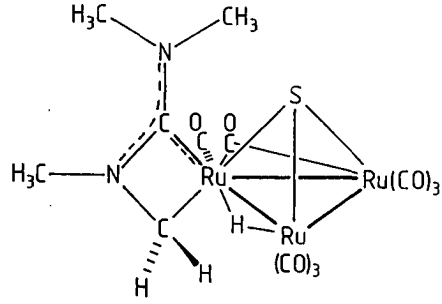
im Dunkeln und bei Raumtemperatur statt.Das Metallgerüst in **28** besteht aus einem Rutheniumdreieck, an das die Fragmente des in die Reaktion eingesetzten Thioharnstoffs gebunden sind: Das Schwefelatom überbrückt das Metalldreieck, während das Carbenkohlenstoffatom und das Kohlenstoffatom einer tert.-Butylgruppe des Di-tert.-Butyldiaminocarbenliganden gemeinsam an eines der Rutheniumatome koordiniert sind. In **29** besteht das Clustergerüst wiederum aus einem von einem Schwefelatom überbrückten Rutheniumdreieck. Ein wie in **28** vorliegender η^2-gebundener Diaminocarbenligand ist an ein viertes Rutheniumatom gebunden. Dieses Atom ist an den Schwefelliganden koordiniert und ergänzt dessen Koordinationssphäre zu einem Tetraeder.

Die bei der Bildung von **28** und **29** unter milden Bedingungen beobachtete C-H-Aktivierung einer tert.-Butylgruppe fordert zu dem Versuch heraus, die C-H-Aktivierung von Alkanen an thioharnstoffhaltigen Rutheniumclustern zu erzwingen. Als Thioharnstoff-Komponente für eine solche Reaktion bietet sich wegen des Fehlens von N-H-Protonen und wegen der zur Cyclometallierung wenig geeigneten Methylsubstituenten Tetramethylthioharnstoff an. Anders als mit Thioharnstoff oder mit N,N'-Di-(tert.-Butyl)thioharnstoff findet bei Raumtemperatur keine Reaktion von Tetramethylthioharnstoff mit $Ru_3(CO)_{12}$ statt. Allerdings gelingt die Umsetzung thermisch oder photochemisch aktiviert auch in Abwesenheit von Alkanen. Dabei führen schon kleine Änderungen in der Reaktionsführung zu gänzlich unterschiedlichen Produkten.

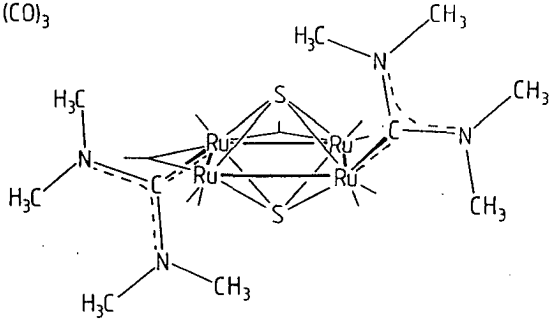
Unter UV-Bestrahlung reagiert $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NMe_2)_2$ bei Raumtemperatur unter Bildung von $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (**30**) (Abb. 66). Komplex **30** ist ein Derivat von **29** und enthält einen vieratomigen $\overline{Ru\text{-}CH_2\text{-}NMe\text{-}CNMe_2}$-Metallacyclus.



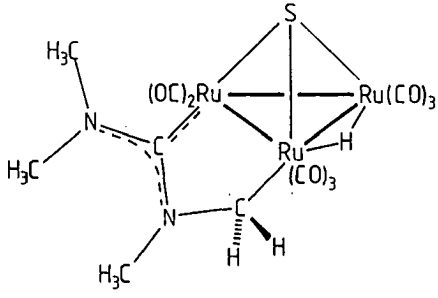
30



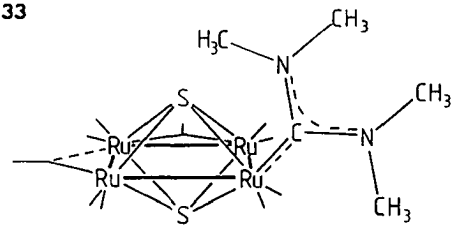
31



33



32

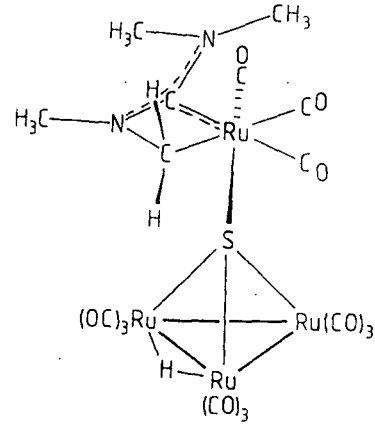


34

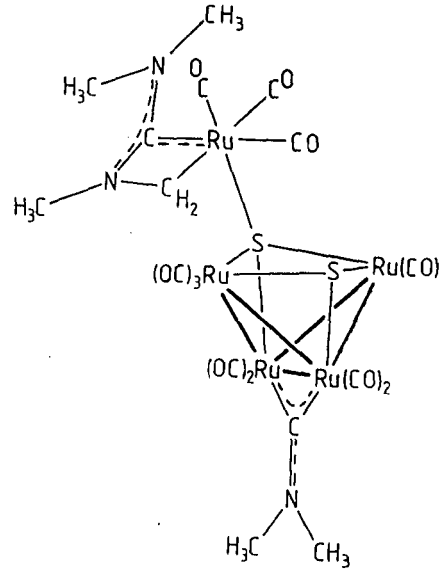
Abb. 66: Isolierte Raktionsprodukte aus der photochemischen und aus der in siedendem THF durchgeführten Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NMe_2)_2$

Aus der in siedendem THF durchgeführten Raktion werden neben Spuren von **30** die Komplexe $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ (**31**), $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ (**32**), $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_7(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]_2$ (**33**) und $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_8(\mu_4\text{-S})_2[C(NMe_2)_2]$ (**34**) isoliert (Abb. 66). Der lichtempfindliche Komplex **31**, ein Derivat von **28**, wird nur aus der im abgedunkelten Schlenkrohr durchgeführten Reaktion erhalten. Lichtstabil ist dagegen sein Isomer **32**, in dem der Methylentrimethyldiaminocarbenligand zwei Rutheniumatome verbrückt. Der carbenhaltige vierkernige Cluster **33** ist ein Derivat der Komplexe **23** und **25**. Im Gegensatz zu diesen sind die beiden Carbenliganden in **33** nicht an benachbarte, sondern an gegenüberliegende Rutheniumatome koordiniert und nicht cisoid, sondern transoid angeordnet. In der ähnlichen Verbindung **34** ist formell ein Carbenligand durch einen Carbonylliganden ersetzt.

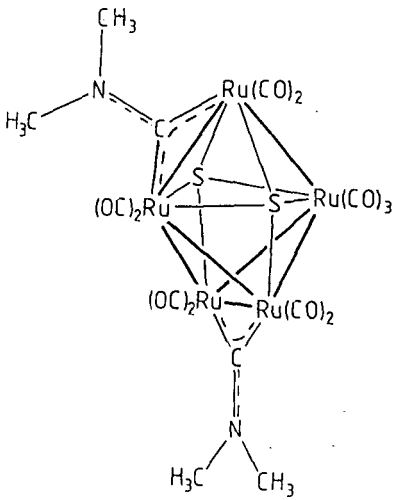
Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 140 °C werden aus der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NMe_2)_2$ in THF nicht mehr **31** - **34**, sondern neben **30** die neuen Cluster $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-S})[\mu_3\text{-SRu(CO)}_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (**35**), $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CNMe_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ (**36**) und $Ru_4(\mu_2\text{-CO})_3(CO)_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-}Me_2NC\text{-}NMeCH_2CNMe_2)$ (**37**) isoliert (Abb. 67). Das Metallgerüst von **35** besteht aus vier Rutheniumatomen in „butterfly"-Anordnung, dessen offene Seiten von zwei Schwefelatomen μ_3-verbrückt sind. Die Basis des Clustergerüstes trägt einen verbrückenden Dimethylaminocarbinliganden. An eines der Schwefelatome ist, vergleichbar zu **30**, ein weiteres Rutheniumatom mit einem η^2-CH_2NMe-$CNMe_2$-Liganden koordiniert. In **36** nehmen fünf Rutheniumatome die Struktur einer zweifach reduzierten Bipyramide ein. Zwei μ_4-Schwefelliganden ergänzen das Gerüst zu einer pentagonalen Bipyramide. Zwei der Kanten des Metallgerüstes werden durch μ_2-Dimethylaminocarbinliganden verbrückt. In **37** bilden



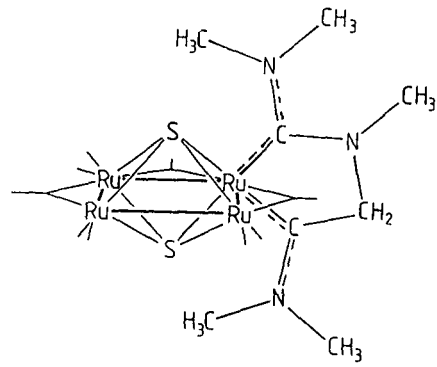
30



35



36



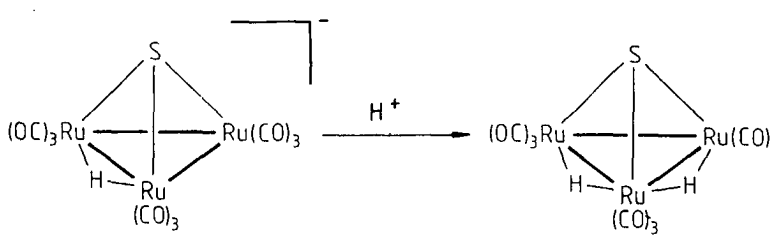
37

Abb. 67: Isolierte Reaktionsprodukte aus der bei 140 °C im Autoklaven durchgeführten Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NMe_2)_2$.

vier Rutheniumatome ein annähernd quadratisch planares Gerüst, das an beiden Seiten von μ_4-Schwefelliganden verbrückt ist. Anders als in den bisher vorgestellten Clustern dieses Strukturtyps ist an eines der Metallatome ein zweizähniger Dicarbenligand koordiniert.

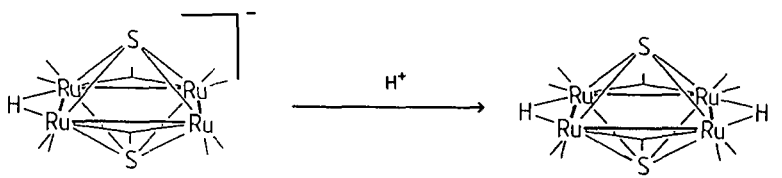
In allen aus der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff vorgestellten Produkten wird zumindest eine Fragmentierung der C-S-Bindung des Thioharnstoffs und die Fixierung der entstehenden Schwefel- und Carbenliganden am Cluster beobachtet. Weitere Bindungsbrüche bei 140 °C führen zur Carbinbildung wie in **35** und **36** oder zu einem zweizähnigen Dicarbenliganden wie in **37**. Eine intramolekulare C-H-Aktivierung findet schon bei UV-Bestrahlung oder beim Erwärmen auf 67 °C statt und läßt daher die Hoffnung auf die C-H-Aktivierung zugesetzter Alkane als gering erscheinen. Trotzdem wurden Versuche durchgeführt, bei hoher Temparatur und bei hohem Druck die C-H-Aktivierung von Methan und die Spaltung von Wasserstoff zu erzwingen. Wenn diese Aktivierungsreaktionen auch nicht erfolgreich waren, so wurden aus diesen Versuchen doch zum Teil neuartige schwefelhaltige anionische Rutheniumcluster isoliert, die auf anderem Wege bisher noch nicht hergestellt werden konnten. Unter Einwirkung von Druck wird offenbar eine reduzierende Abspaltung aller Carben- und Carbinliganden vom Cluster bewirkt.

Die Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NMe_2)_2$ unter Wasserstoffdruck bei



39 **38**

150 °C führt zum bekannten Anion $[(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})]^-$ [147 148] (**39**). Aus der sauren Dichlormethanlösung des Reaktionsgemisches kristallisierte zusammen mit der bekannten Neutralverbindung $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$[141] (**38**) der Neutralcluster $(\mu_2\text{-H})_2Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_8(\mu_4\text{-S})_2$ (**40**) aus; die Verbindungen fallen als Mischkristalle an. Komplex **40** ist vermutlich durch Protonierung aus einer anionischen Verbindung $[(\mu_2\text{-H})Ru_4(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_8(\mu_4\text{-S})_2]^-$ (**41**) entstanden, so wie **38** aus **39**.



41 **40**

Unter Methandruck und bei Verwendung eines Überschusses von $Ru_3(CO)_{12}$ wird aus der Autoklavenreaktion mit $SC(NMe_2)_2$ bei 140 °C nicht **39**, sondern das fünfkernige Clusteranion $[(\mu_2\text{-H})Ru_5(\mu_2\text{-CO})_3(CO)_{11}(\mu_4\text{-S})]^-$ (**43**) gebildet (Abb. 68). Das Anion läßt sich leicht als Tetramethylformamidiniumsalz aus einer konzentrierten Dichlormethanlösung des Reaktionsgemisches ausfällen. Beim Kristallisationsversuch in Anwesenheit von $[N(PPh_3)_2]Cl$ deprotoniert **43** unter Bildung des Dianions $[Ru_5(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_{12}(\mu_4\text{-S})]^{2-}$ (**42**) (Abb. 68). Die Neutralverbindung $(\mu_2\text{-H})_2Ru_5(\mu_2\text{-CO})_2(CO)_{12}(\mu_4\text{-S})$ (**44**) kann durch Protonierung erhalten werden: Bei der Zugabe von HBF_4 zu einer verdünnten Dichlormethan-Lösung von **43** fällt **44** quantitativ aus. Das in unpolaren Lösungsmitteln schwerlösliche **44** geht in polaren, wasserfreien Lösungsmitteln sofort wieder unter Bildung von **43** in Lösung (Abb. 68). Allen drei Clustern ist das Gerüst gemeinsam: Die an **42** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt

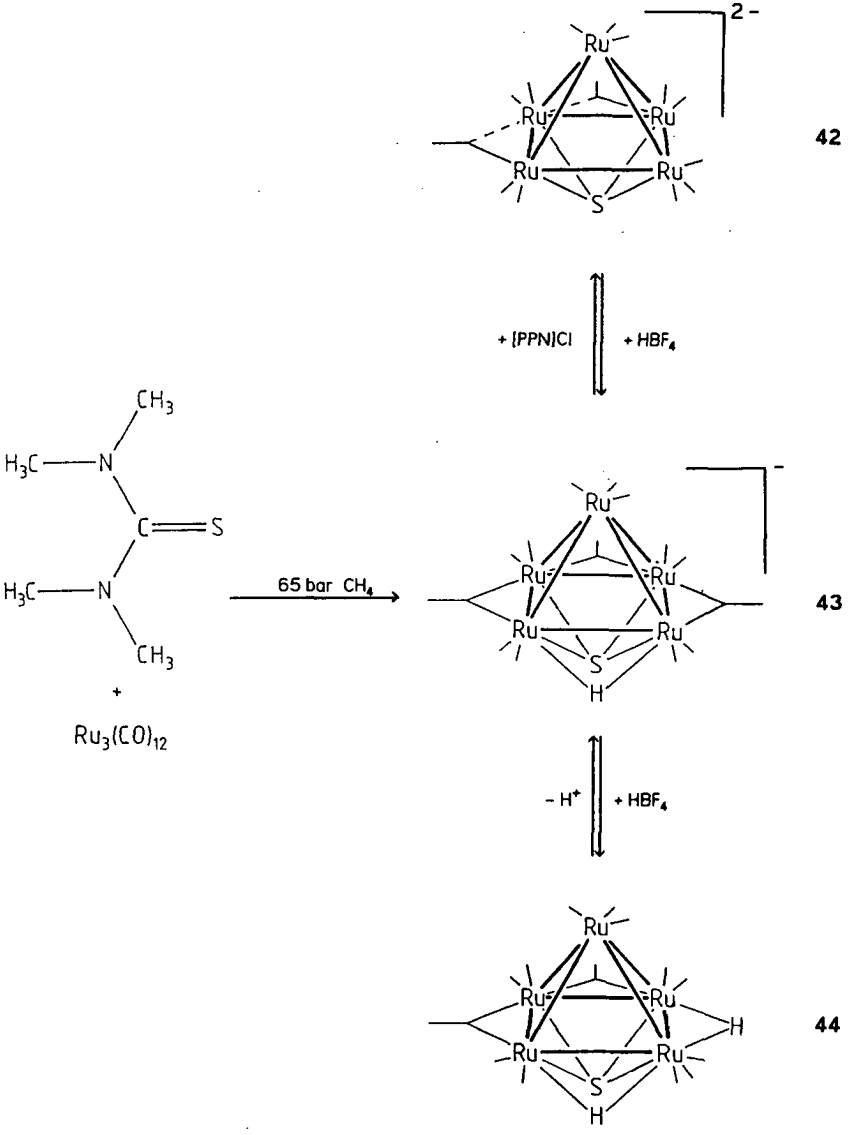
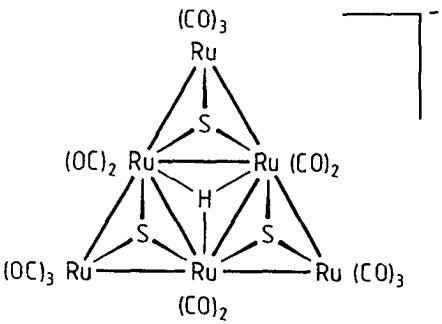


Abb. 68: Darstellung von **42 - 44**

eine quadratisch pyramidale Anordnung von fünf Rutheniumatomen. Die offene Seite der Pyramide wird durch ein Schwefelatom abgedeckt, wodurch eine pseudooktaedrische Geometrie erreicht wird.

Verwendet man bei der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $SC(NMe)_2$ unter Methandruck in THF nicht einen Überschuß des Carbonyls, sondern des Thioharnstoffs, so erhält man anstelle von **43** das sechskernige Anion $[(\mu_2\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (**45**). Es läßt sich wie **43** als Tetramethylform-



45

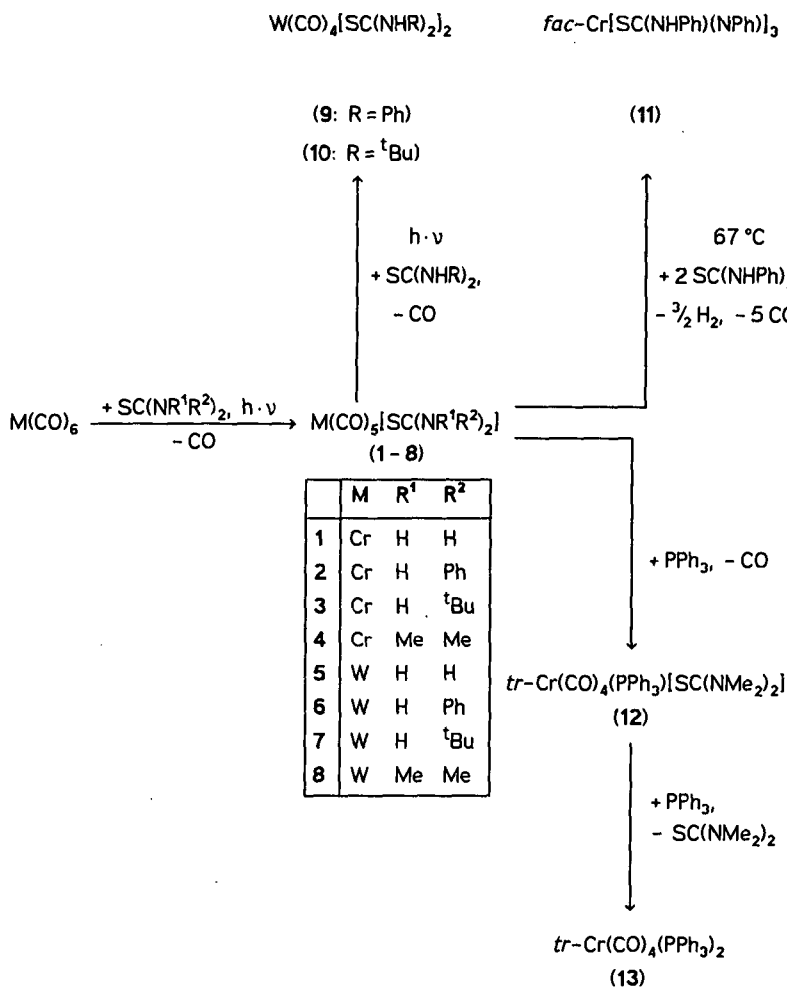
amidiuniumsalz aus einer konzentrierten Dichlormethanlösung analysenrein auskristallisieren. Anion **45** enthält einen annähernd planaren sechskernigen Metallverband in Form eines großen Dreiecks, das selbst wiederum aus vier kleinen Dreiecken zusammengesetzt ist. Die äußeren kleinen Ru_3-Dreiecke sind jeweils von einer μ_3-Schwefelkappe überbrückt. Alle drei Schwefelatome weisen zur gleichen Seite des Clusters; diese einseitige Anordnung der Schwefelatome unterscheidet **45** von allen anderen bekannten Clustern mit mehreren Schwefelliganden. Das innere Rutheniumdreieck trägt auf der den Schwefelkappen abgewandten Seite des Metallgerüstes einen μ_3-Hydridliganden.

Summary

The object of the present work has been to investigate the coordination behaviour and the reactionnal pattern of thioureas towards mono- and trinuclear metal carbonyls.

The first part of this work deals with the reaction of thioureas with the hexacarbonyls $M(CO)_6$ (M = Cr, W). As it has been shown before, this photochemically[18-23] or thermally[22] activated reaction leads to complexes of the type $M(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$. Within the scope of this work the known chromium complexes **1 - 4** (**1**[19]: $R^1 = R^2 = H$, **2**[18]: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, **3**[19]: $R^1 = H$, $R^2 = {}^tBu$, **4**[19]: $R^1 = R^2 = Me$) and tungsten complexes **5 - 8** (**5**[21]: $R^1 = R^2 = H$, **6**[18]: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, **7**[20]: $R^1 = H$, $R^2 = {}^tBu$, **8**[21]: $R^1 = R^2 = Me$) have been obtained (Fig. 69). During the thin-layer chromatographical workup of the reaction mixtures obtained from the reaction of $W(CO)_6$ with N,N'-diphenylthiourea and N,N'-di-(tert.)-butylthiourea, the new disubtituted complexes *cis*-$W(CO)_4[SC(NHPh)_2]_2$ (**9**) and *cis*-$W(CO)_4[SC(NH^tBu)_2]_2$ (**10**) have also been found.

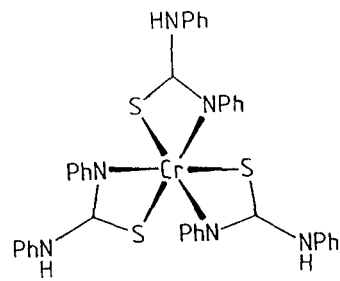
Further investigations of the tungsten compounds **5 - 8** did not give any new results due to their decomposition behaviour. However, the new complex *fac*-$Cr[SC(NPh)(NHPH)]_3$ (**11**) can be obtained by heating $Cr(CO)_5[SC(NHPh)_2]$ (**2**) in the presence of excess $SC(NHPh)_2$ (Fig. 69). This complex contains bidentate thioureato ligands, a rarity in the field of classical complex chemistry. The desulphurisation of the compounds **1 - 4**, aiming to complexes containing diaminocarbene ligands, does not succeed using Raney nickel, mercury or NICRA[73]. A reaction occured only when **4** was reacted with triphenylphosphine: By substitution of a carbonyl by PPh_3 the compound *tr*-$Cr(CO)_4[SC(NMe_2)_2](PPh_3)$ (**12**) is formed, which reacts further with



	M	R^1	R^2
1	Cr	H	H
2	Cr	H	Ph
3	Cr	H	^{t}Bu
4	Cr	Me	Me
5	W	H	H
6	W	H	Ph
7	W	H	^{t}Bu
8	W	Me	Me

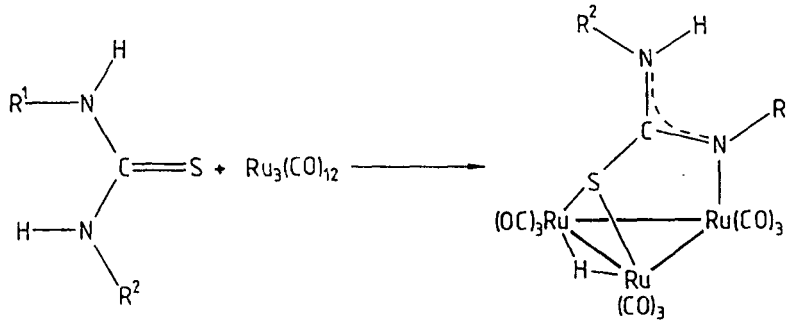
Fig. 69: Synthesis and reactions of the compounds $M(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$

additional PPh_3 under elimination of tetramethylthiourea to give *tr*-$Cr(CO)_4(PPh_3)_2$ (**13**)[75].



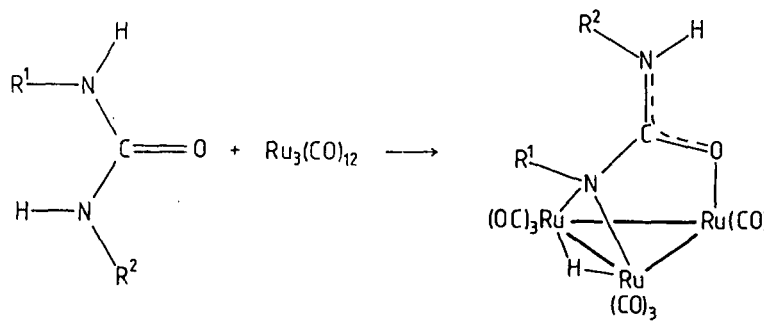
11

The second part of this work deals with the reactions of thioureas with tririutheniumdodecacarbonyl. The reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with thiourea and its N,N'-dimethyl, allyl and N,N'-diphenyl derivative succeeds already at room temperature. In the so formed clusters $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCSNHR^2)$ (**14**: $R^1 = R^2 = H$, **15**: $R^1 = H$, $R^2 = CH_2CH{=}CH_2$, **16**: $R^1 = R^2 = Me$, **17**: $R^1 = R^2 = Ph$) a $\mu_3\text{-}\eta^2$-bonded thioureato ligand bridges a triangular metal framework; the sulphur atom of the ligand bridges two metal atoms, and the nitrogen atom is bonded in a terminal fashion to the third ruthenium atom. A hydride ligand, which has been split off the thiourea, bridges the edge of the sulphur bonded metal atoms.



(14 - 17)

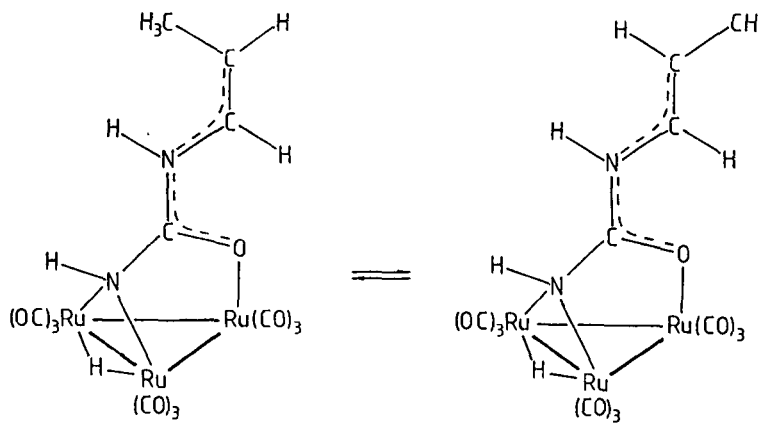
The analogous oxygen containing ureas had not been reacted with organometallic compounds as yet. Their reaction with $Ru_3(CO)_{12}$ does not proceed at room temperature but requires thermal activation. Besides urea itself, its derivatives also give clusters of the type $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCONHR^2)$ (**18**: $R^1 = R^2 =$ H, **19**: R^1 = H, R^2 = Ph, **20**: $R^1 = R^2 =$ Me). In contrast to the thioureato ligands of **14 - 17**, in the $\mu_3\text{-}\eta^2$-bonded ureato



(18 - 20)

ligands it is not the chalcogen atom but a nitrogen atom which bridges an edge of the ruthenium triangle. The oxygen atom of the ligand is bonded in a terminal fashion to the third metal atom.

Surprisingly the reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with allylurea does not yield the expected complex $HRu_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}HNCONHCH_2CH{=}CH_2)$, but instead the cis- and the trans-isomer of $HRu_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}HNCONHCH{=}CHCH_3)$ (*cis*-**21** and *trans*-**21**) are isolated. These compounds do not contain allyl- but methylvinylsubstituents. The isomers of **21** are transformed into each other at room temperature in solution:

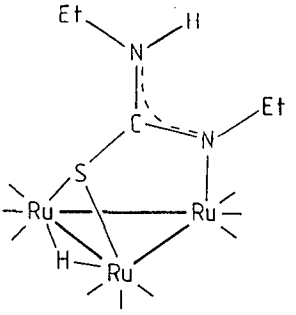


(*cis*-**21**) (*trans*-**21**)

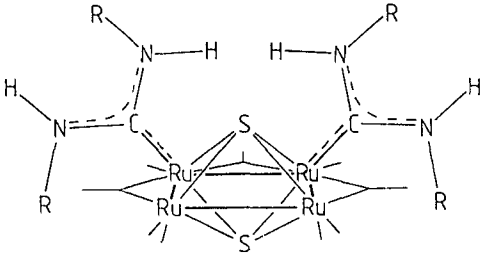
The reaction of thioureas with $Ru_3(CO)_{12}$ does not lead exclusivly to trinuclear clusters with $\mu_3\text{-}\eta^2$-coordinated thioureato ligands. The formation of clusters of this type is restricted to thiourea and those thiourea derivatives containing not too bulky substituents. In the following, clusters are presented which result from the reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with N,N'-diethyl-, N,N'-diisopropyl- and with N,N'-ditert.-butylthiourea.

From the reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with $SC(NHEt)_2$ and with $SC(NHPr)_2$ besides the trinuclear complex $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCONHEt})$ (**22**), the tetranuclear clusters $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[C(NHR)_2]_2$ (**23**: R = Et, **25**: R = ^{i}Pr) and $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[C(NHEt)_2]$ (**24**: R = Et, **26**: R = ^{i}Pr) are formed. In addition, from the reaction with diethylthiourea the hexanuclear cluster $Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCNHEt})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ (**27**) is obtained in low yields (Fig. 70). The tetranuclear clusters **23** - **26** contain a nearly square planar metal framework, which is capped at both sides by μ_4-sulphur ligands. The sulphur atoms and the dialkyldiaminocarbene ligands have been formed by C-S bond breaking of the thioureas employed. The arrangement of those carbene ligands in **23** and **25** is amazing: They are not only coordinated to adjacent ruthenium atoms but also pointing to the same side. In **24** and **26** formally a carbene ligand is replaced by a carbonyl ligand.

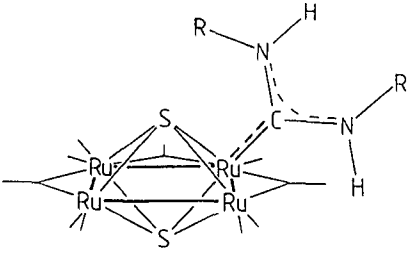
In **27** six ruthenium atoms are arranged in a boat-like fashion: two opposite edges of a nearly planar trapezium consisting of four metal atoms are bridged by ruthenium atoms. These atoms point to the same side of the trapezium. The so bridged sides have remarkably long [3.081(3) Å, 3.231(3) Å] metal-metal distances. At the side facing the ruthenium bridges the trapezium is capped by a μ_4-sulphur ligand. At the opposite side the metal framework is bridged by a $\mu_3\text{-}\eta^2$-diethylthioureatoligand and by a $\mu_3\text{-}\eta^2$-diethyldiaminocarbene ligand. The sulphur atom of the thioureatoligand bridge one edge of the trapezium, while a nitrogen atom is coordinated to the ruthenium atom bridging this edge. The diaminocarbene ligand is coordinated in a similar fashion: one nitrogen atom is μ_2-bonded to the opposite edge, and the carbene carbon atom is μ_2-bonded to the remaining ruthenium atom. Together with the 16 carbonyls, the ligands give 46 valence



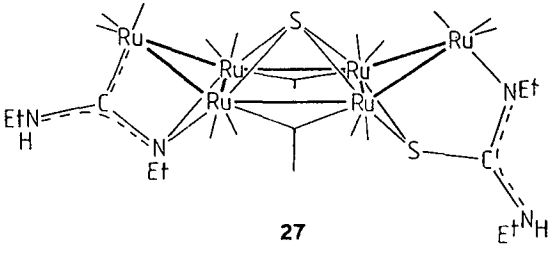
22



23: R = Et, 25: R = ^{i}Pr



24: R = Et, 26: R = ^{i}Pr

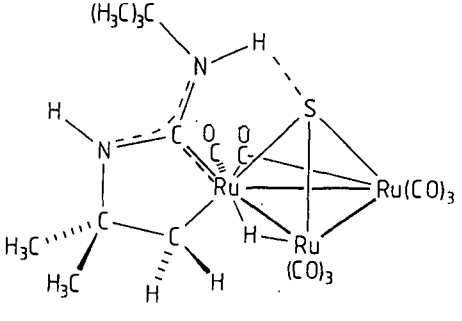


27

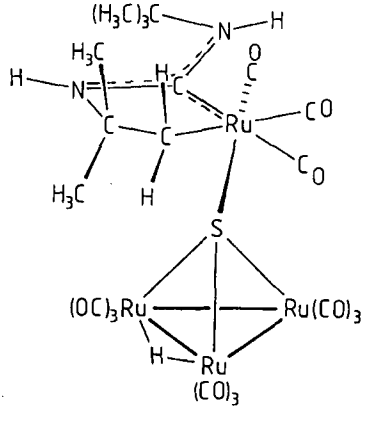
Fig. 70: Isolated compounds from the reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with N,N'-diethylthiourea (R = Et) and N,N'-diisopropylthiourea (R = ^{i}Pr)

electrons to the metal framework; this number exceeds the number of electrons needed for a cluster of this type by two. Apparently the cluster avoids this electron excess by reducing the bond order between the metal-metal bonds. As a consequence, the two unusual long distances within the cluster framework occur.

Again different cluster types are formed in the reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with N,N'-di-(tert.-butyl)thiourea: In the complexes $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)\text{-}(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ **(28)** and $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NH\text{-}CNH^tBu)]$ **(29)** a C-S bond breaking of the thiourea is observed. In addition, the C-H bond of a tert.-butyl group is added oxidatively to a ruthenium atom. This C-H activation occurs in the dark and at room temperature. The metal framework in **28** consists of a ruthenium triangle which binds the fragments of the employed thiourea: The sulphur atom bridges the triangle, while the carbon atom of the carbene group and a



28



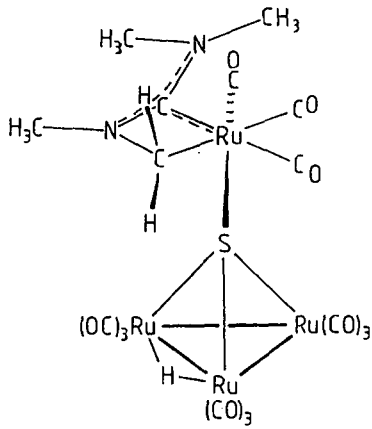
29

carbon atom of one butyl group of the di-(tert.-butyl)diaminocarbene ligand are both connected to one of the ruthenium atoms. In **29** the cluster framework consists again of a ruthenium triangle bridged by a sulphur atom. The same η^2-bonded diaminocarbene ligand as in **28** is attached to a fourth ruthenium atom. This atom is bonded to the sulphur ligand thus completing the tetrahedral coordination sphere of the sulphur.

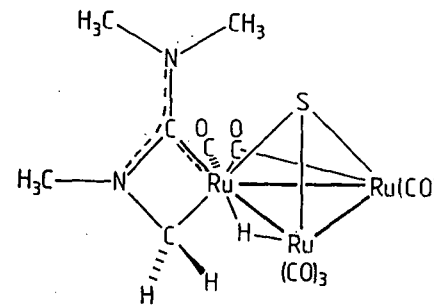
The C-H activation of a tert.-butylgroup in **28** and **29**, which occurs under mild conditions, inspires the attempt to enforce a C-H activation of alkanes using ruthenium clusters containing a thiourea. For two reasons tetramethylthiourea offers itself as the thiourea compound of choice for such a reaction: It does not contain nitrogen-bonded protons, and the methyl substituents do not seem to be well suited for cyclometallation reactions. Contrary to the reaction of thiourea or N,N'-di(tert.-butyl)thiourea no reaction between $Ru_3(CO)_{12}$ and tetramethylthiourea occurs at room temperature. Under thermal or photochemical activation, however, a reaction takes place in the absence of alkanes. In addition, slight changes of the reaction conditions lead to completly different products.

The UV irradiation of a solution of $Ru_3(CO)_{12}$ and $SC(NMe_2)_2$ at room temperature results in the formation of $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3\text{-}(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (**30**) (Fig. 71). Complex **30** is a derivative of **29** and contains a $\overline{Ru\text{-}CH_2\text{-}NMe\text{-}CNMe_2}$ metallacycle.

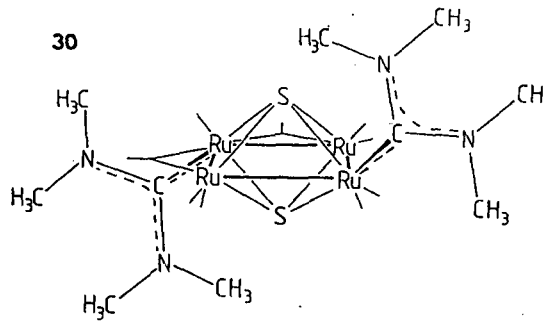
If the reaction is carried out in boiling THF besides traces of **30**, the complexes $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-}S)(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ (**31**), $(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_8\text{-}(\mu_3\text{-}S)(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)$ (**32**), $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_7(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]_2$ (**33**) and $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_8(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]$ (**34**) are isolated (Fig. 71). The light-sensitive complex **31**, a derivative of **28**, is only found if the reaction is



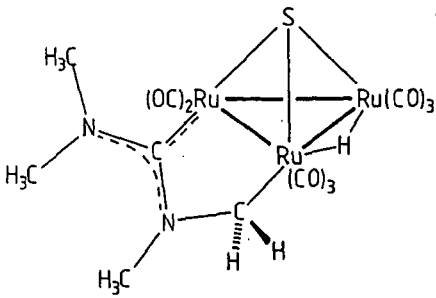
30



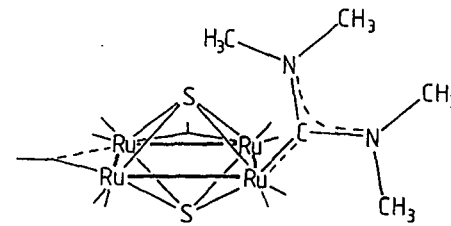
31



33



32



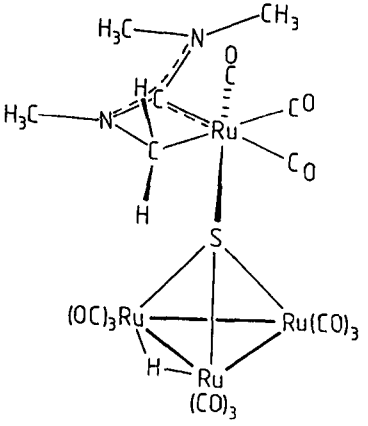
34

Fig. 71: Isolated compounds from the reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with $SC(NMe_2)_2$ carried out under UV irradiation or in boiling THF

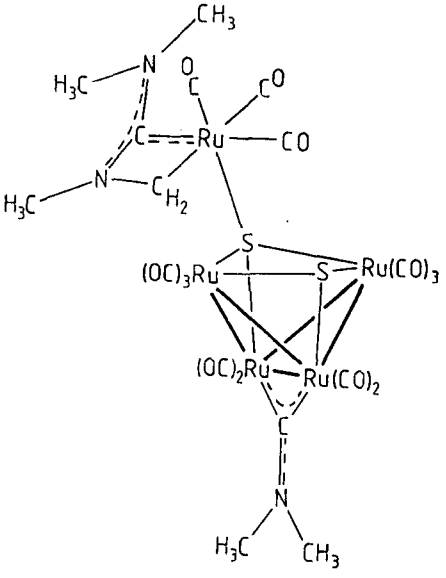
carried out in the dark; its isomer **32** is light stable, however. In **32** a methylenediaminocarbene ligand bridges two ruthenium atoms. The tetranuclear cluster **33** containing carbene ligands is a derivative of the complexes **23** and **25**. In contrast to the latter compounds, in **33** the two carbene ligands are not coordinated to adjacent but to opposite ruthenium atoms. In addition they are not arranged in a cisoid but in a transoid fashion. In the similar compound **34** a carbene ligand is formally replaced by a carbonyl ligand.

If the reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with $SC(NMe_2)_2$ is carried out at 140 °C, instead of **31 - 34** the new clusters $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-}S)[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3\text{-}(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (**35**), $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CNMe_2)_2(\mu_4\text{-}S)_2$ (**36**) and $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_6(\mu_4\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}Me_2NCNMeCH_2CNMe_2)$ (**37**) are isolated besides **30** (Fig. 72). The metal framework of **35** consists of four ruthenium atoms in a „butterfly" arrangement. The open sides of this „butterfly" are μ_3-bridged by two sulphur atoms. The base of the cluster framework carries a bridging dimethylcarbyne ligand. Comparable to **30**, one of the sulphur atoms coordinates a further ruthenium atom which has a $\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2$ ligand. In **36** five ruthenium atoms assume the structure of a bipyramide which is reduced two times. Two μ_4-sulphur ligands complete the framework to give a pentagonal bipyramide. Two edges of the metal framework are bridged by μ_2-diaminocarbyne ligands. In **37** four ruthenium atoms form a nearly square planar framework, which is capped at both sides by μ_4-sulphur ligands. In contrast to the other clusters of this type presented so far, in **37** a bidentate dicarbene ligand is attached to one of the metal atoms.

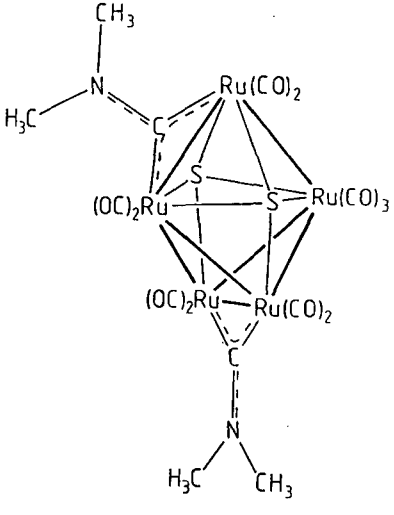
In all compounds isolated from the reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with tetramethylthiourea, at least a fragmentation of the C-S bond of the thiourea and the fixation of the so formed sulphur and carbene fragments at the



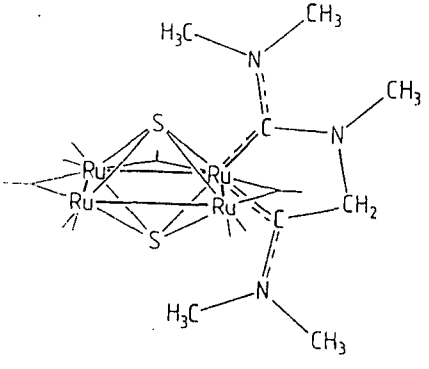
30



35



36

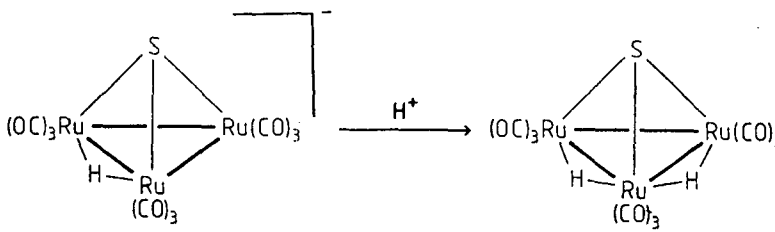


37

Fig. 72: Isolated compounds from the reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with $SC(NMe_2)_2$ carried out at 140 °C in the autoclave

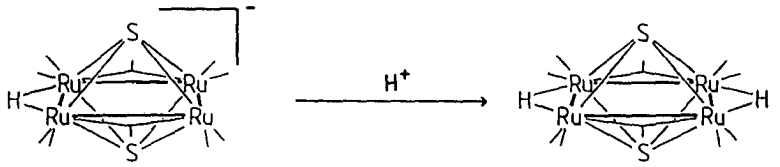
cluster is observed. Further bond breakings at 140 °C lead to carbyne formation as in **35** and **36** or to a bidentate dicarbene ligand as in **37**. An intramolecular C-H activation takes place already by UV irradiation or by heating at 67 °C, thus decreasing the chance of activating C-H bonds of added alkanes. Nevertheless, experiences have been made which enforce the activation of methane or the fracture of hydrogen at high tmperatures and at high pressures. Although these activation experiments have not been successful, they allowed the isolation of new anionic ruthenium clusters, which could not be synthesised by other means until now. Obviously pressure causes a reductive elimination of all carbene and carbyne ligands from the cluster.

The reaction of $Ru_3(CO)_{12}$ with $SC(NMe_2)_2$ under hydrogen pressure at 150 °C leads to the known anion $[(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)]^-$ [147,148] (**39**). From



39 **38**

the acidic dichloromethane solution of the reaction mixture together with the known neutral compound $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)$[141] (**38**) the neutral cluster $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_8(\mu_4\text{-}S)_2$ (**40**) crystallised; the compounds form mixed crystals. Probably complex **40** results from the protonation of an anionic cluster $[(\mu_2\text{-}H)Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_8(\mu_4\text{-}S)_2]^-$ (**41**), analogous to the formation of **38** from **39**.



41 **40**

Under methane pressure and by using an excess of $Ru_3(CO)_{12}$, not **40** but the pentanuclear cluster anion $[(\mu_2\text{-}H)Ru_5(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_{11}(\mu_4\text{-}S)]^-$ (**43**) is formed (Fig. 73). The anion is easily precipitated as tetramethylformamidinium salt from a concentrated dichloromethane solution of the reaction mixture. In an attempt to crystallise **43** in the presence of $[N(PPh_3)_2]Cl$, **43** deprotonated with formation of the dianion $[Ru_5(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_{12}(\mu_4\text{-}S)]^{2-}$ (**42**) (Fig. 73). The neutral compound $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_5(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_{12}(\mu_4\text{-}S)$ (**44**) can be obtained by protonation: As HBF_4 is added to a diluted solution of **43**, the neutral cluster **44** precipitates quantitatively. In non-polar solvents **44** is sparingly soluble. However in polar solvents like THF, **44** spontaneously dissolves with formation of **43** (Fig. 73). All three clusters have the same framework: The X-ray analysis performed with **42** shows a square planar arrangement of five ruthenium atoms. The open side of the pyramide is covered by a sulphur atom thus achieving a pseudooctahedral geometry.

If, for the reaction executed under methane pressure, not an excess of $Ru_3(CO)_{12}$ but of $SC(NMe_2)_2$ is used, instead of **43** the hexanuclear anion $[(\mu_2\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (**45**) is formed. Like **43**, it crystallises analytically pure as tetramethylformamidinium salt from a concentrated dichloromethane solution. Anion **45** contains a nearly planar hexanuclear metal framework

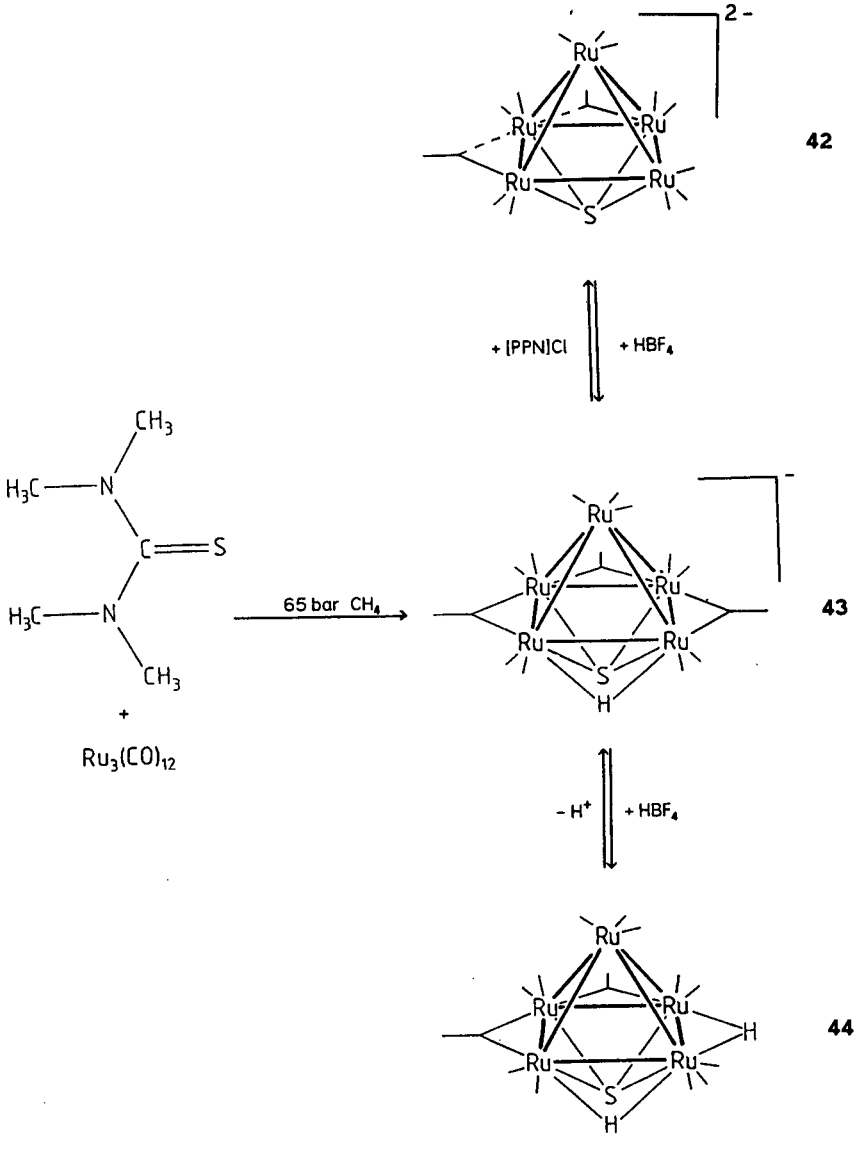
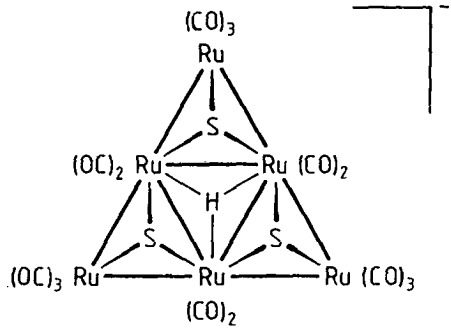


Fig 73: Synthesis of **42 - 44**

forming a large triangle, comprising four small triangles. The outer three triangles are capped by μ_3-sulphido ligands. All three sulphur atoms point to the same side of the cluster; this one-sided orientation of the sulphur atoms distinguish **45** from all other known clusters with several sulphur ligands. The inner ruthenium triangle is capped on the opposite side by a μ_3-hydrido ligand.

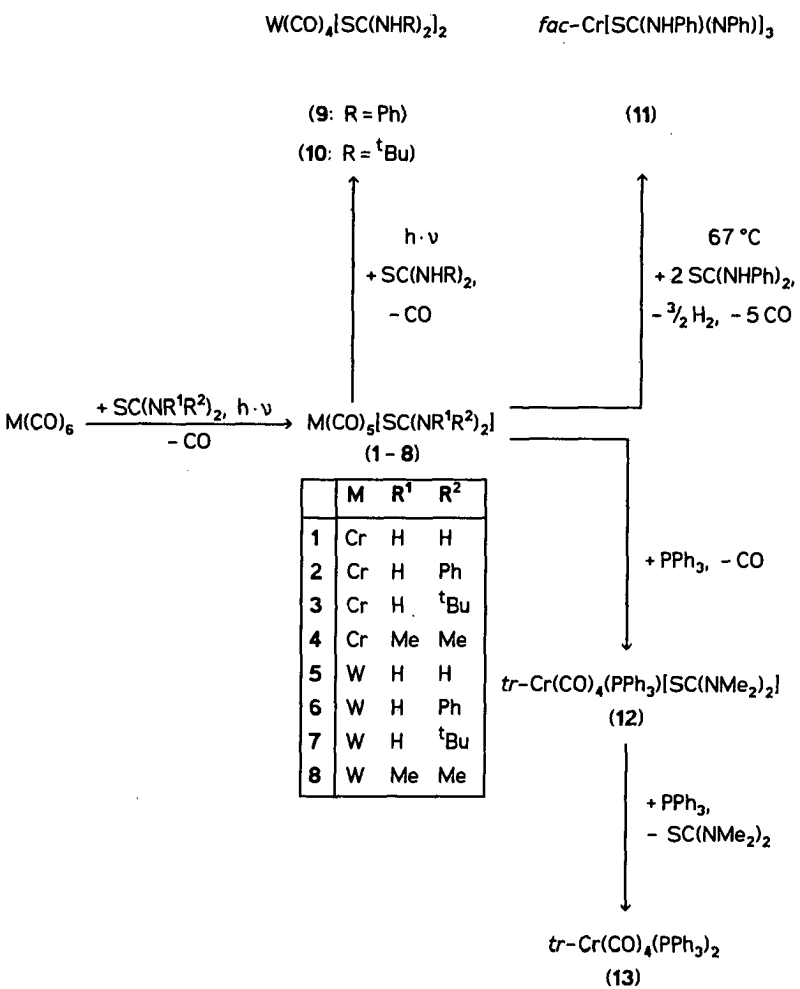


Résumé

Dans le cadre de cette thèse, les modes de coordination et les types de réaction des thiourées en présence des complexes carbonylés métalliques mono- et trinucléaires sont examinés.

La première partie de ce travail est consacrée à la réaction des thiourées avec les hexacarbonyles $M(CO)_6$ (M = Cr, W). Il est connu que cette réaction, activée photochimiquement[18-23] ou thermiquement[22], mène à des complexes du type $M(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$. D'abord, les complexes déjà connus de chrome **1 - 4** (**1**[19]: $R^1 = R^2 = H$, **2**[18]: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, **3**[19]: $R^1 = H$, $R^2 = {}^tBu$, **4**[19]: $R^1 = R^2 = Me$) et de tungstène **5 - 8** (**5**[21]: $R^1 = R^2 = H$, **6**[18]: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$, **7**[20]: $R^1 = H$, $R^2 = {}^tBu$, **8**[21]: $R^1 = R^2 = Me$) ont été obtenus (Fig. 74). Lors de la séparation par chromatographie sur couche mince des mélanges réactionnels obtenus de la réaction de $W(CO)_6$ avec la N,N'-diphénylthiourée et avec la N,N'-ditertiobutylthiourée, les nouveaux complexes disubstitués *cis*-$W(CO)_4[SC(NHPh)_2]_2$ (**9**) et *cis*-$W(CO)_4[SC(NH^tBu)_2]_2$ (**10**) ont été trouvés.

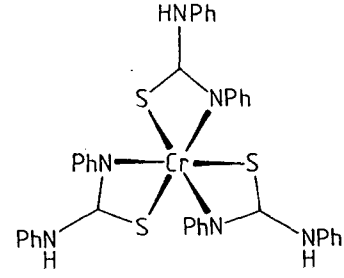
D'autres résultats avec les composés de tungstène **5 - 8** n'ont pas pu être obtenus à cause de leur décomposition. Par contre, le nouveau complexe *fac*-$Cr[SC(NPh)(NHPH)]_3$ (**11**) a été découvert en chauffant $Cr(CO)_5[SC(NHPh)_2]$ (**2**) en présence de $SC(NHPh)_2$ en excès (Fig. 74). Ce complexe contient des ligands bidentés thiouréatos, une rareté dans le domaine de la chimie classique des complexes. La désulfurisation des composés **1 - 4**, ayant pour but d'obtenir des complexes qui contiennent du diaminocarbène, ne réussit pas en utilisant le nickel de Raney, le mercure ou le NICRA[73]. Une réaction a lieu uniquement lorsque le complexe **4** réagit avec la triphénylphosphine. Lors de la substitution d'un carbonyle par PPh_3, le composé *tr*-$Cr(CO)_4[SC(NMe_2)_2](PPh_3)$



	M	R^1	R^2
1	Cr	H	H
2	Cr	H	Ph
3	Cr	H	tBu
4	Cr	Me	Me
5	W	H	H
6	W	H	Ph
7	W	H	tBu
8	W	Me	Me

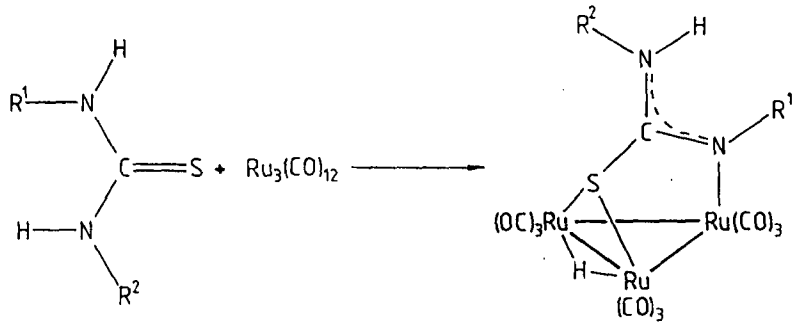
Fig. 74: Synthèse et réactions des composés $M(CO)_5[SC(NR^1R^2)_2]$

(**12**) est formé, qui réagit ensuite avec d'autres PPh_3 en éliminant la tétraméthylthiourée pour obtenir *tr*-$Cr(CO)_4(PPh_3)_2$ (**13**)[75].



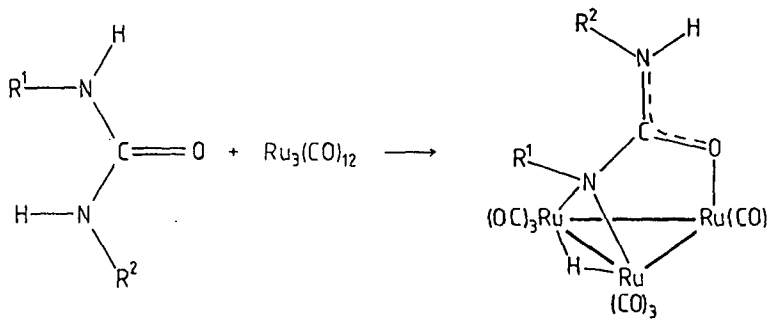
11

Dans la deuxième partie de cette thèse, la réaction des thiourées avec le dodécacarbonyle de triruthénium a été étudiée. La réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec la thiourée et ses dérives N,N'-diméthylique, allylique et N,N'-diphénylique réussit déjà à température ambiante: dans les clusters $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCSNHR^2)$ (**14**: $R^1 = R^2 = H$, **15**: $R^1 = H$, $R^2 = CH_2CH{=}CH_2$, **16**: $R^1 = R^2 = Me$, **17**: $R^1 = R^2 = Ph$) formés, un ligand $\mu_3\text{-}\eta^2$-thiouréato pontant une ossature métallique triangulaire; l'atome de soufre du ligand lie deux atomes métalliques alors que l'atome d'azote est coordonné d'une manière terminale au troisième atome de ruthénium. Un ligand hydrure, qui à été séparé de la thiourée par activation N-H, recouvre en pontant le bord des atomes métalliques coordonnés au soufre.



(14 - 17)

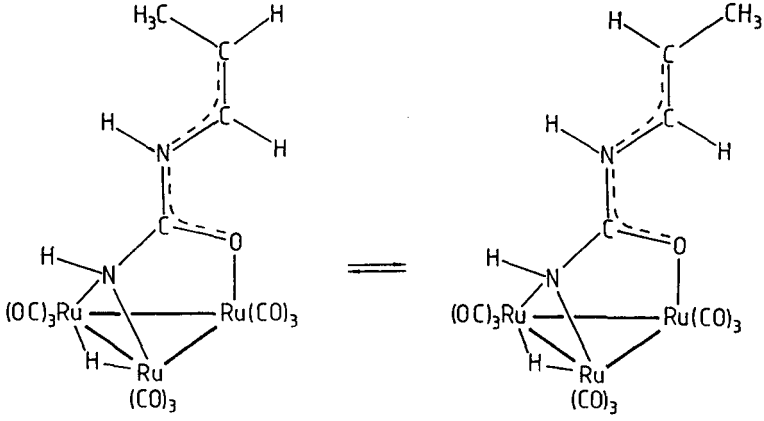
Jusqu'à présent les réactions des urées avec des composés organométalliques n' avaient pas encore été sujet des recherches. Contrairement aux analogues de la famille des thiourées, leur reaction avec $Ru_3(CO)_{12}$ ne réussit plus à température ambiante; une activation thermique est nécessaire. Non seulement l'urée, mais aussi ses dérivés, forment des clusters du type $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}R^1NCONHR^2)$ (**18**: $R^1 = R^2 = H$, **19**: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$,



(18 - 20)

20: $R^1 = R^2 =$ Me). Dans le cas des ligands uréatos μ_3-η^2-coordinées, contrairement aux ligands thiouréatos dans **14 - 17**, ce n'est pas l'atome chalcogénique mais un atome d'azote qui lie comme un pont une des arêtes du triangle de ruthénium.

En faisant réagir le $Ru_3(CO)_{12}$ avec l'allylurée, on n'isole pas comme prévu le complexe $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH}_2\text{CH=CH}_2)$, mais les isomères cis et trans de $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHCH}_3)$ (*cis*-**21** et *trans*-**21**). Ces deux composés ne contiennent pas de substituant allylique mais méthyl-vinylique. En solution les deux formes isomères de **21** sont transformés l'un dans l'autre à température ambiante:

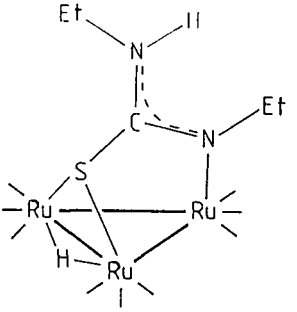


(*cis*-**21**) (*trans*-**21**)

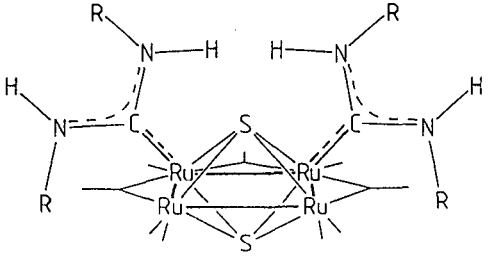
La réaction des thiourées avec $Ru_3(CO)_{12}$ ne mène pas exclusivement à des clusters trinucléaires avec des ligands thiouréato μ_3-η^2-coordinés. La formation de ce type de cluster se limite à la thiourée et à ses dérivés ne contenant pas de substituants trop volumineux. Par la suite, nous présentons

des clusters résultants de la réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec la N,N'-diéthyl-, la N,N'-diisopropyl- et la N,N'-ditertiobutylthiourée.

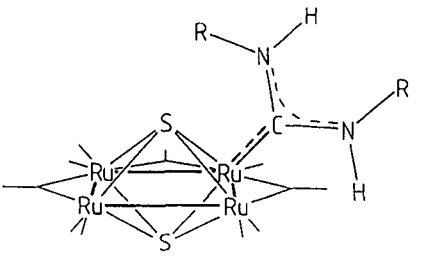
En laissant réagir $Ru_3(CO)_{12}$ avec $SC(NHEt)_2$ et $SC(NHPr)_2$, on n'obtient pas seulement le complexe trinucléaire $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCONHEt})$ (**22**), mais aussi les clusters tetranucléaires $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[C(NHR)_2]_2$ (**23**: R = Et, **25**: R = ^{i}Pr) et $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[C(NHEt)_2]$ (**24**: R = Et, **26**: R = ^{i}Pr). Additionellement, le cluster hexanucléaire $Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})\text{-}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCNHEt})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNHEt})$ (**27**) est formé en petites quantités par la réaction avec la diéthylthiourée (Fig. 75). Les clusters tetranucléaires **23** - **26** ont une ossature métallique presque plan carré, dont les deux arêtes sont liées sous forme de ponts μ_4-soufre. Les atomes de soufre, comme des ligands dialkyldiaminocarbéniques, résultent d'une rupture de la liaison C-S de la thiourée employée. L'arrangement de ces ligands carbéniques dans **23** et **25** est étonnant: ils ne sont pas seulement coordinés à des atomes de ruthénium voisins, mais ils sont aussi alignés dans la même direction. Pour **24** et **26**, un ligand carbénique est remplacé formellement par un ligand carbonylique. Dans le cas de **27**, six atomes de ruthénium sont arrangés en forme de bateau: les deux arêtes opposés d'un trapèze presque plan formé par quatre atomes métalliques sont pontés par des atomes de ruthénium. Ces atomes sont alignés du même côté du trapèze. Les bords pontés de cette manière ont des distances métal-métal remarquablement longues [3.081(3) Å, 3.231(3) Å]. Du côté tourné vers les ponts de ruthénium, le trapèze est coiffé par un ligand de μ_4-soufre. De l'autre côté, l'ossature métallique est liée sous forme de pont par un ligand $\mu_3\text{-}\eta^2$-diéthylthiouréato et par un ligand $\mu_3\text{-}\eta^2$-diéthyldiaminocarbénique. L'atome de soufre du ligand thiourée lie une arête du trapèze comme un



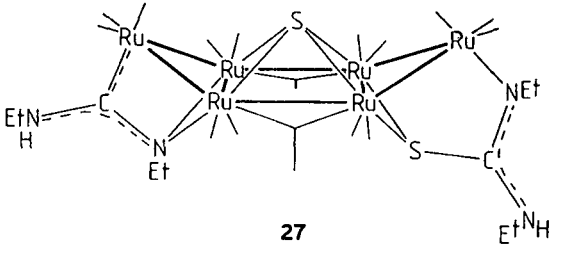
22



23: R = Et, 25: R = ^{i}Pr



24: R = Et, 26: R = ^{i}Pr

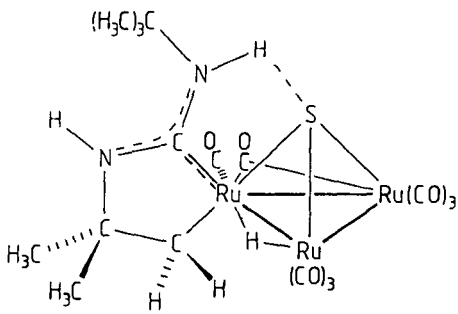


27

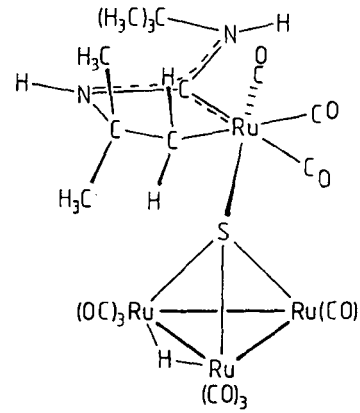
Fig. 75: Composés isolés de la réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec la N,N'-diéthyl-thiourée (R = Et) et la N,N'-diisopropylthiourée (R = ^{i}Pr)

pont, alors qu'un atome d'azote est coordonné à l'atome de ruthénium qui recouvre ce bord. Le ligand diaminocarbénique est coordonné d'une manière semblable: un atome d'azote est μ_3-ponté au bord opposé et l'atome de carbone du ligand carbénique est μ_2-ponté au ruthénium restant. Avec les 16 carbonyles les ligands mettent à disposition 46 électrons de valence. Ce nombre dépasse le nombre d'électrons nécessaire pour un cluster de ce type de deux unités. Apparemment, le cluster évite l'excès des électrons en réduisant l'ordre de liaison entre les liaisons métal-métal. Par conséquence, on obtient les deux distances inhabituellement longues dans l'ossature du cluster.

D'autres types de clusters sont formés dans la réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec la N,N'-ditertiobutylthiourée: dans les complexes $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})\text{-}(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ **(28)** et $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9\text{-}[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ **(29)** non seulement une rupture de la



28

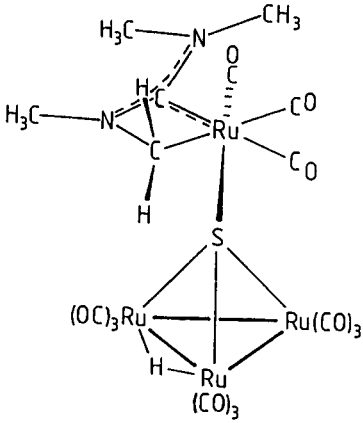


29

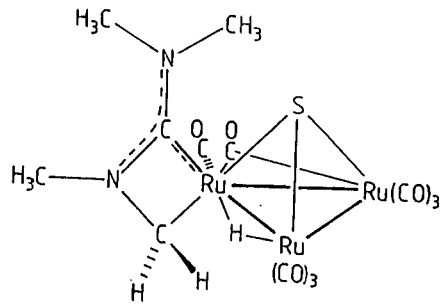
liaison C-S de la thiourée est observée, mais en plus, la liaison C-H d'un groupe tertiobutyle est additionnée oxydativement à un atome de ruthénium. Cette activation C-H a lieu dans l'obscurité et à température ambiante. L'ossature métallique de **28** consiste en un triangle de ruthénium qui lie les fragments de la thiourée employée: l'atome de soufre coiffe le triangle, pendant que l'atome de carbone du groupe carbénique et l'atome de carbone d'un groupe tertiobutylique sont coordonnés à un des atomes de ruthénium. Dans **29**, l'ossature du cluster consiste encore une fois en un triangle de ruthénium qui est coiffé par un atome de soufre. Comme en **28**, un ligand η^2-diaminocarbénique est attaché à un quatrième atome de ruthénium. Cet atome est coordonné à un ligand soufre qui complète ainsi sa sphère de coordination en un tétraèdre.

L'activation C-H d'un groupe tertiobutyle pour **28** et **29**, qui a lieu dans des conditions douces, nous a conduit à l'idée de renforcer l'activation C-H des alkanes en utilisant des clusters de ruthénium qui contiennent une thiourée. Il y a deux raisons d'utiliser la tétraméthylthiourée comme composé thiourée dans une telle réaction: elle ne contient pas de protons lié à l'azote et les substituants méthyle ne semblent pas excessivement actifs pour des réactions de cyclométallation. Contrairement à la réaction de la thiourée ou de la N,N'-ditertiobutylthiourée, il n'y a pas de réaction entre $Ru_3(CO)_{12}$ et la tétraméthylthiourée à température ambiante. Par contre, en l'activant thermiquement ou photochimiquement, une réaction a lieu même en absence d'alkanes. En plus, de légers changements dans les conditions réactionnelles mènent à des produits complètement différents.

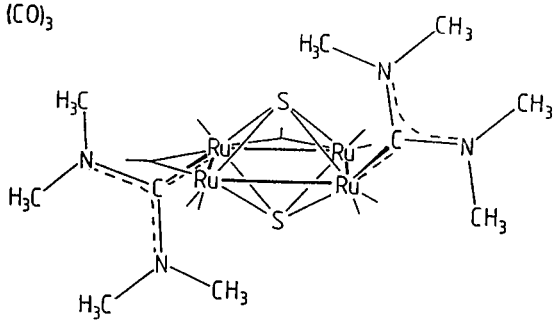
L'irradiation UV d'une solution de $Ru_3(CO)_{12}$ et $SC(NMe_2)_2$ à température ambiante conduit à la formation de $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-SRu}(CO)_3\text{-}$



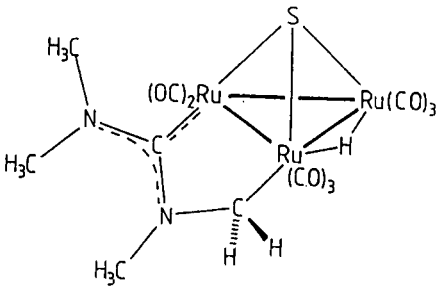
30



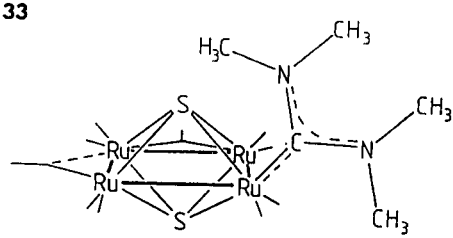
31



33



32



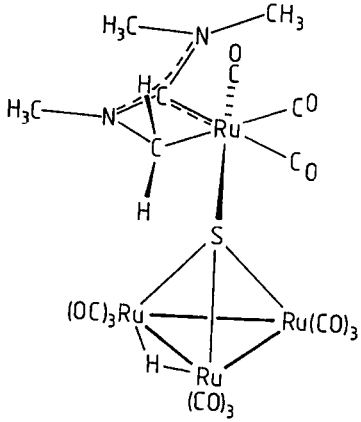
34

Fig. 76: Composés isolés de la réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec $SC(NMe_2)_2$ sous irradiation UV dans le THF à reflux

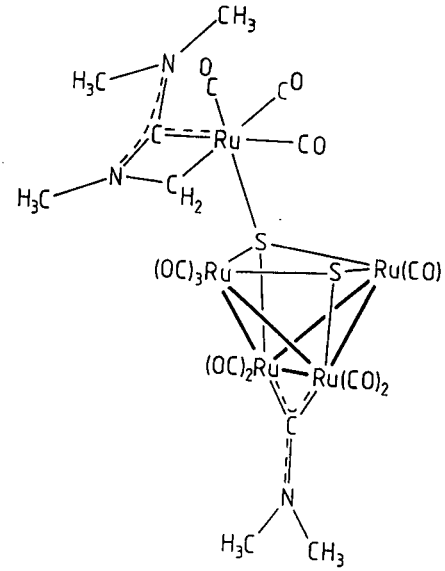
(η^2-$CH_2NMeCNMe_2$)] (**30**) (Fig. 76). Le complexe **30** est un dérivé de **29** et contient le cycle métallique de quatre atomes $\overline{Ru\text{-}CH_2\text{-}NMe\text{-}CNMe_2}$.

Si la réaction se passe dans du THF à reflux, on isole non seulement des traces de **30** mais aussi les complexes (μ_2-H)$Ru_3(CO)_8$(μ_3-S)-(η^2-$CH_2NMeCNMe_2$) (**31**), (μ_2-H)$Ru_3(CO)_8$(μ_3-S)(μ_2-η^2-$CH_2NMeCNMe_2$) (**32**), $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_7(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]_2$ (**33**) et $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_8(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]$ (**34**) (Fig. 76). Le complexe **31**, sensible à la lumière, est un dérivé de **28**; il est seulement isolé si la réaction est exécutée dans l'obscurité. Son isomère **32** par contre est stable à la lumière. Dans le cas de **32**, un ligand méthylentriméthyldiaminocarbène relie deux atomes de ruthénium. Le cluster tétranucléaire **33** contenant des ligands carbène est un dérivé des complexes **23** et **25**. Contrairement à ceux-ci, les deux ligands de carbène de **33** ne sont pas coordonnés aux atomes de ruthénium voisins, mais aux atomes de ruthénium opposés. En plus, ils ne sont pas arrangés d'une manière cisoïde, mais transoïde. Dans le composé **34**, qui est semblable, un ligand de carbène est formellement remplacé par un ligand carbonylique.

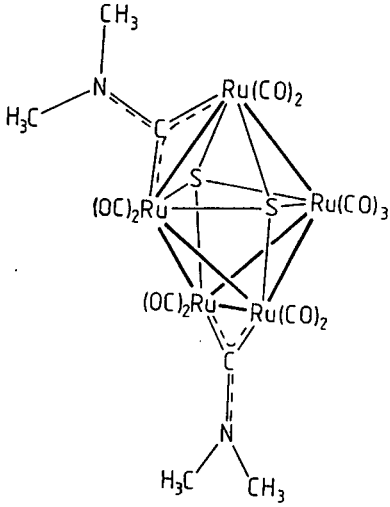
En augmentant la température de réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec $SC(NMe_2)_2$ à 140 °C on n'isole plus **31** - **34** mais **30** et les nouveaux clusters $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CNMe_2)(\mu_3\text{-}S)[\mu_3\text{-}SRu(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (**35**), $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2\text{-}CNMe_2)_2(\mu_4\text{-}S)_2$ (**36**) et $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_6(\mu_4\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}Me_2NCN\text{-}MeCH_2CNMe_2)$ (**37**) (Fig. 77). L'ossature de **35** consiste de quatre atomes de ruthénium arrangés d'une manière „butterfly". Les côtés ouverts de ce cluster „butterfly" sont pontés par deux atomes de μ_3-soufre. La base de l'ossature du cluster porte un ligand diméthylaminocarbynique pontant. Comme dans le cas de **30**, un atome de ruthénium supplémentaire avec un ligand η^2-$CH_2NMeCNMe_2$ est coordonné à un atome de soufre. Dans le



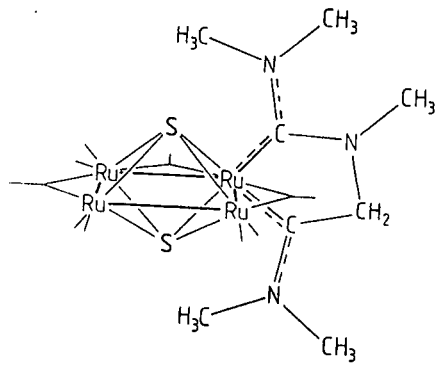
30



35



36



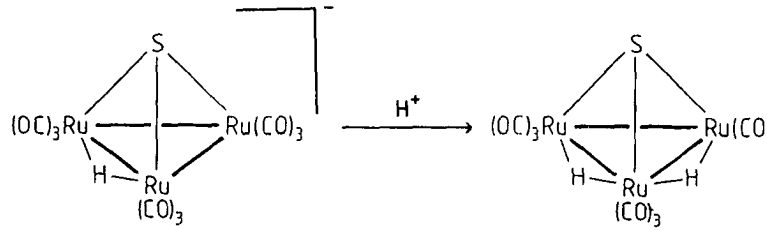
37

Fig. 77: Composés isolés de la réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec $SC(NMe_2)_2$ dans un autoclave à 140 °C

composé **36**, cinq atomes de ruthénium forment la structure d'une bipyramide qui est réduite deux fois. Deux ligands de μ_3-soufre complètent l'ossature pour former une bipyramide pentagonale. Deux arêtes de l'ossature métallique sont pontées par des ligands μ_2-diméthylaminocarbynique. Dans le cas de **37**, quatre atomes de ruthénium forment une ossature presque plan carrée, pontée des deux côtés par des ligands μ_4-soufre. Contrairement aux autres clusters de ce type présentés jusqu'à maintenant, un ligand dicarbènique bidenté est lié à un des atomes métalliques.

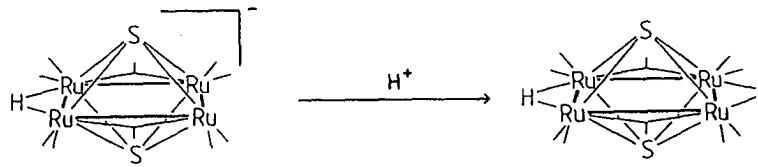
Dans tous les composés de la réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec la tétraméthylthiourée, on observe au moins une fragmentation de la liaison C-S de la thiourée et la fixation des fragments de soufre et de carbène résultants au cluster. D'autres fragmentations des liaisons à 140 °C mènent à la formation des carbynes comme pour **35** et **36**, ou à la formation d'un ligand bidenté dicarbénique comme pour **37**. Une activation C-H intramoléculaire a déja lieu pendant l'irradiation UV ou en chauffant le mélange reactionel à 67 °C, limitant sérieusement l'espoir d'une activation C-H des alkanes additionnés. Malgré cela, des expériences ont été faites à hautes températures et à haute pression pour forcer l'activation de méthane ou le clivage d'hydrogène. Bien que ces expériences d'activation n'aient pas été couronnées de succès, elles ont permis l'isolation de nouveaux clusters anioniques de ruthénium qui n'ont pas pu être synthétisés autrement jusqu'à ce jour. Sous pression, on obtient manifestement une rupture réductive des ligands carbène et carbyne du cluster.

La réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec $SC(NMe_2)_2$ sous pression d'hydrogène a 150 °C mène à l'anion connu $[(\mu_2\text{-}H)Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)]^-$ [147,148] (**39**). Dans une



39 **38**

solution CH_2Cl_2 acide, le cluster neutre $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_8(\mu_4\text{-}S)_2$ (**40**) cristallise avec le composé neutre connu $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)$[141] (**38**); les composés forment des cristaux mixtes. Il est probable que le complexe **40** résulte de la protonation d'un cluster anionique $[(\mu_2\text{-}H)Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_8(\mu_4\text{-}S)_2]^-$ (**41**), comme **38** de **39**.



41 **40**

Sous pression de méthane et en utilisant $Ru_3(CO)_{12}$ en excès, on n'obtient pas **39**, mais le cluster pentanucléaire anionique $[(\mu_2\text{-}H)Ru_5(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_{11}(\mu_4\text{-}S)]^-$ (**43**) (Fig. 78). L'anion est facilement précipité sous forme de sel de tétraméthylformamidinium dans une solution concentrée dichlorométhanique du melange réactionnel. En essayant de cristalliser **43** en présence de $[N(PPh_3)_2]Cl$, se dernier se déprotone pour former le dianion $[Ru_5(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_{12}(\mu_4\text{-}S)]^{2-}$ (**42**) (Fig. 78). Le composé neutre $(\mu_2\text{-}H)_2Ru_5(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_{12}(\mu_4\text{-}S)$ (**44**) peut être obtenu par protonation: en ajoutant HBF_4 à une solution diluée de **43**, le cluster neutre **44** précipite

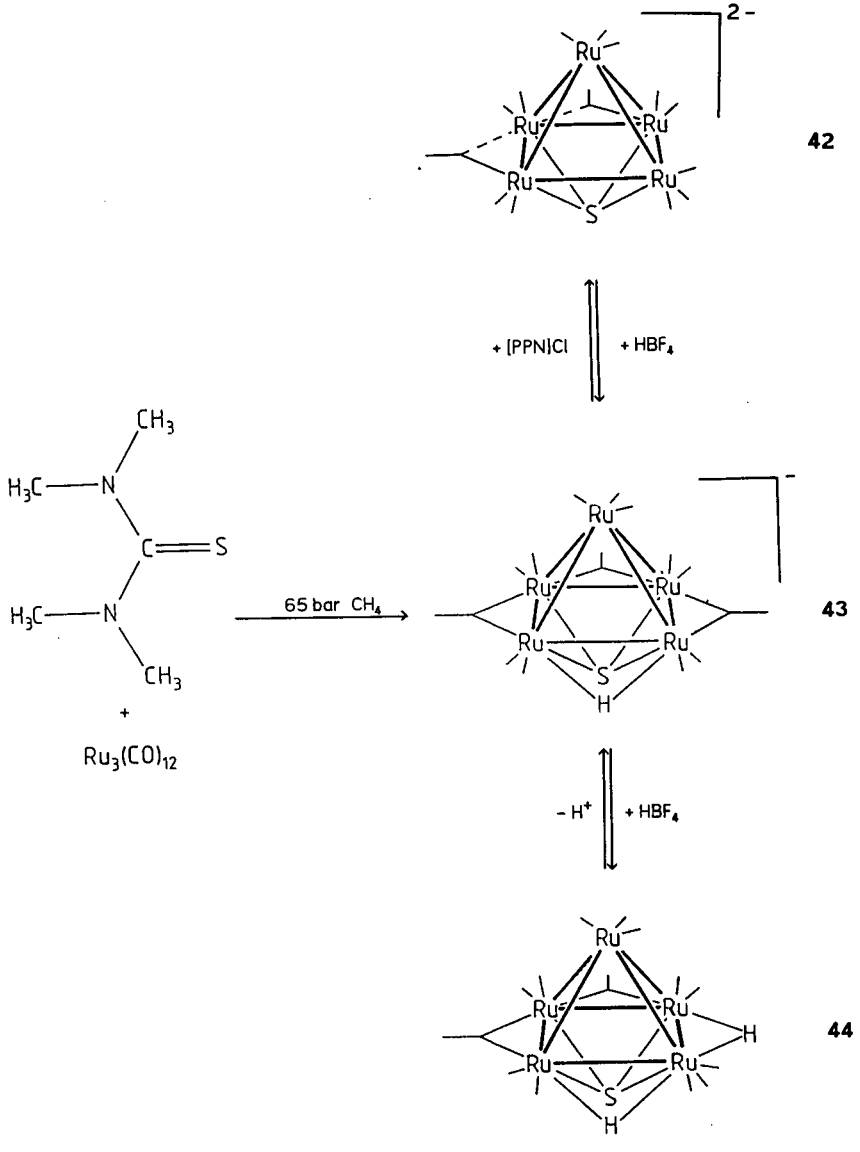
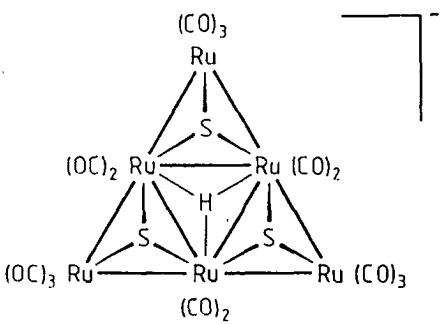


Fig 78: Synthèse de **42 - 44**

quantitativement. Dans des solvants apolaires, la solubilité de **44** est seulement faible. Dans des solvants polaires comme le THF, par contre, **44** est dissous en formant spontanément **43** (Fig. 78). Tous les trois clusters possèdent la même ossature: L'analyse aux rayons X de **42** montre un arrangement pyramidal carré de cinq atomes de ruthénium. Le côté ouvert de la pyramide est couvert par un atome de soufre, ce qui conduit ainsi à une géométrie pseudooctaèdrique.

Si on utilise pour la réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec $SC(NMe_2)_2$ sous pression de méthane un excès de thiourée à la place de l'excès de carbonyle, on n'obtient pas **43**, mais l'anion hexanucléaire $[(\mu_2\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]^-$ (**45**).



45

Comme **43**, il cristallise sous forme de sel de tetraméthylformamidinium dans une solution concentré de dichlorométhane d'une manière analytiquement pure. L'anion **45** comporte une ossature métallique hexanucléaire presque planaire formant un grand triangle. Ce grand triangle est composé lui-même de quatre petits triangles. Quant à eux, les trois triangles à l'extérieur sont pontés par des ligandes μ_3-soufre. Tous les trois atomes de soufre sont penchés vers la même côté du cluster; cette orientation de l'atome

de soufre préférentiellement vers un côté discerne **45** des tous les autres clusters connus avec plusieurs ligands de soufre. Le triangle de ruthénium est coiffé de l'autre côté par un ligand μ_3-hydrido.

Literatur

1 B. Reynolds, *J. Chem. Soc. (London)* **1869**, *22*, 2; *Liebigs Ann. Chem.* **1869**, *150*, 226.

2 F. Hantsch, *Z. Anorg. Chem.* **1892**, *25*, 336.

3 B. A. Cartwright, P. O. Langguth Jr., A. C. Skapski, *Acta Cryst.* **1979**, *B 35*, 63.

4 R. M. Oza, P. C. Vadher, A. B. Patel, J. C. Vora, *J. Electrochem. Soc. India* **1985**, *34*, 143.

5 R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, *Corros. Sci.* **1990**, *30*, 37.

6 A. S. Fouda, S. T. Skawagfeh, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, *127*, 30.

7 L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc. (London)* **1890**, *57*, 749.

8 H. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 139.

9 J. Dewar, H. O. Jones, *Proc. R. Soc. (London)* **1905**, *A 76*, 558.

10 L. Mond, H. Hirtz, M. O. Cowap, *J. Chem. Soc. (London)* **1910**, *97*, 789.

11 a L. Mond, F. Quincke, *J. Chem. Soc. (London)* **1891**, *59*, 604.

11 b M. Berthelot, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci* **1891**, *112*, 1343.

12 F. A. Cotton, *Quart. Rev.* **1966**, *20*, 389.

13 E. L. Muetterties, *Science* **1977**, *196*, 839.

14 J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44*, 43.

15 R. Ugo, *Catal. Rev. Sci. Engl.* **1975**, *11*, 225.

16 E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, *84*, 959.

17 W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, 415.

18 E. Lindner, W. Nagel, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32 b*, 1116.

19 J. A. Costamagna, J. Granifo, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 1.

20 J. Granifo, J. Costamagno, A. Garrao, M. Pieber, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1587.

21 J. Granifo, J. Costamagno, *Contrib. Cient. Tecnol. (Santiago de Chile)* **1980**, *10*, 23; ibid, *10*, 37.

22 K. S. Jasmin, C. Chieh, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *99*, 25.

23 T. C. W. Mak, K. S. Jasim, C. Chieh, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *99*, 31.

24 *Beilsteins Handb. org. Chem.*, 4. Aufl., J. Springer Verlag, **1921**, Band 3, S. 180c; Band 3 I S 73b; Band 3 II S. 128d, Band 3 III S. 291e; Band 3 IV S. 242.

25 M. R. Truter, *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 556.

26 F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, 1.

27 G. Devoto, *Gazz. Chim. Ital.* **1930**, *60*, 520.

28 W. D. Kumler, G. M. Fohlen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1944.

29 K. Jensen, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 597, und die dort zitierte Literatur.

30 R. K. Gosavi, U. Agarwala, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 235.

31 D. S. Schroeder, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 181.

32 M. Komorowska, K. Niedenzu, W. Weber, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 289.

33 H. R. Allcock, J. S. Rutt, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1776.

34 A. Terol, S. Alberola, B. Jeanjean, F. Sabon, J. C. Jumes, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 636.

35 M. L. Martin, M. L. Filleux-Blanchard, G. J. Martin, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *13*, 396.

36 U. Russo, S. Calogero, N. Burriesci, M. Petrera, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 25.

37 R. Richter, J. Sieler, R. Köhler, E. Hoyer, L. Beyer, I. Leban, L. Golič, *Z. allg. anorg. Chem.* **1989**, *578*, 198.

38 Y. Yamamoto, K. Horiuchi, R. Yoda, K. Kubo, Y. Musakami, *Kyoritsa Yakka Daigaku Kenkyu Nempo* **1973**, *18*, 64; *Chem. Abstr.* **1974**, *80*, 140793 u.

39 J. P. Fackler, T. Moyer, J. A. Costamagna, R. Latorre, J. Granifo, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 836.

40 L. P. Battaglia, A. Bonamartin-Corradi, M. Nardelli, M. E. Vidoni-Tani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 143.

41 A. L. Crumbliss, L. J. Gestaut, R. C. Rickard, a. T. Mc Phail, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 545.

42 R. D. Sauerbrunn, E. B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3554.

43 F. Cristiani, A. Diaz, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, L 7.

44 M. Hoffmann, J. O. Edwards, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3333.

45 U. Russo, G. Valle, S. Calogero, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2303, und die dort zitierte Literatur.

46 W. Tam, D. F. Eaton, C. J. Calabrese, F. D. Williams, Y. Wang, A. G. Anderson, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 128.

47 F. A. Cotton, F. Zingales, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 145.

48 S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, R. O. Pandey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *13*, 457.

49 J. M. Kelly, D. V. Bent, H. Herrmann, D. Schulte-Frohlinde, E. A. Koerner von Gustorf, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 259.

50 F. Basolo, G. Pearson, *Mechanismen in der anorganischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1976**, S. 447.

51 D. De Filippo, F. Devillanova, C. Preti, E. I. Trogu, P. Viglino, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 23.

52 G. A. Süß, *Dissertation*, Technische Universität München, **1977**.

53 J. Barker, E. S. Raper, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *53*, L177.

54 W. Hieber, M. Gescheidmeier, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2312 - 2321.

55 C. Carriedeo, M. V. Sanchez, G. A. Carriedo, V. Riera, X. Solans, M. V. Valin, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 53.

56 W. Hieber, W. Rohm, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2787.

57 H. Alper, A. S. K. Chan, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 225.

58 W. Hieber, J. Gruber, *Z. allg. anorg. Chem.* **1958**, *296*, 91.

59 F Guerrieri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 983.

60 A. Sirigu, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2245.

61 A. R. Norris, S. E. Taylor, E. Buncel, F. Belanger-Gariepy, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1536.

62 Y. Carraux, *Travail de diplôme*, Université de Neuchâtel, **1990**.

63 M. F. Lappert, T. R. Martin, G. M. Mc Laughlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 635.

64 M. Wrighton, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 401.

65 Rhône-Poulenc, Eur. Pat. EP 133410, **1983**; *Chem. Abstr.* **1985**, *103*, 6511j.

66 U. Bodensieck, Y. Carraux, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorg. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

67 C. K. Johnson, *ORTEP-II, Report 5138*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenessee, USA.

68 E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, *NRCVAX-an Interactive Program System for Structure Analysis*, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 384.

69 P. Piraino, G. Bruno, G. Tresoldi, G. Faraone, G. Bombieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2391.

70 T.-Y. Luh, Z.-J. Ni, *Synthesis* **1990**, 89.

71 C.-T. Ng, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 121.

72 W. Keim, A. Behr, G. Schmitt, *Grundlagen der industriellen Chemie*, Salle und Sauerländer, Frankfurt, **1986**, S 58, 73.

73 S. Becker, Y. Fort, R. Vanderese, P. Canbère, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4848.

74 M. Süss-Fink, *Dissertation*, Technische Universität München, **1977**.

75 T. A. Maggee, C. N. Matthews, T. S. Wang, H. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3200.

76 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1603.

77 J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44*, 43.

78 G. Süss-Fink, *Habilitationsschrift*, Universität Bayreuth, **1983**.

79 J. Santiago, *Travail de Diplôme*, Université de Neuchâtel, **1990**.

80 R. Mason, A. I. M. Rae, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 778.

81 S. Jeannin, Y. Jeannin, G. Lavigne, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2103.

82 P. L. Andreu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2927.

83 P. L. Andreu, J. A. Cabeza, V. Riera, Y. Jeannin, D. Miguel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2201.

84 N. Lugan, F. Laurent, G. Lavigne, T. P. Newcomb, E. W. Liimatta, J.-J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8607.

85 J. A. Cabeza, L. A. Oro, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1437.

86 Th. Jenke, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 395.

87 Th. Jenke, U. Badensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, C 28.

88 Th. Jenke, H. Stoeckli-Evans, U. Badensieck, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *401*, 347.

89 A. M. Brodie, H. D. Holden, J. Lewis, M. H. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 633.

90 U. Bodensieck, J. Santiago, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1992**, zur Veräffentlichung angenommen.

91 *Beilsteins Handb. org. Chem.*, 4. Aufl., J. Springer Verlag, **1921**, Band 3, S. 2a; Band 3 I S. 19c; Band 3 II S. 35a; Band 3 III S. 80a; Band 3 IV S. 94.

92 F. Wähler, *Ann. Phys. Chem.* **1828**, *12*, 253.

93 M. Penland, S. Mizushima, C. Curran, J. v. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1575.

94 W. Beck, W. Rieber, S. Cenini, F. Porta, G. La Monica, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 298.

95 S. Cenini, M. Pizzotti, F. Porta, G. La Monica, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, 237.

96 G. Süss-Fink, G. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 570.

97 U. Bodensieck, *Diplomarbeit*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1988**.

98 M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, M. R. Snow, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 83.

99 M. I. Bruce, D. C. Kehoe, H. G. Matisons, B. K. Nicholson, P. H. Rieger, M. L. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 442.

100 G. Lavigne in *The Chemistry of Metal Cluster Compounds* (Hrsg. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH Publishers, New York, **1990**, S. 230.

101 M. Castiglioni, L. Milone, D. Osella, G. A. Vaglio, M. Valle, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 394.

102 G. Lavigne, persönliche Mitteilung, **1989**.

103 W. Verboom, G. W. Visser, D. N. Reinhoudt, *Synthesis* **1981**, 87.

104 U. Bodensieck, J. Santiago, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 224.

105 U. Bodensieck, S. Vaucher, G. Süss-Fink, unveröffentlichte Ergebnisse.

106 K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.

107 R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4514.

108 R. D. Adams, J. E. Babin, J.-G. Wang, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2351.

109 R. D. Adams, J. E. Babin, H. S. Kim, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4319.

110 C. M. Jensen, T. J. Lynch, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4679.

111 C. M. Jensen, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6969.

112 M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2172.

113 E. Keller, *SCHAKAL 88, a FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, University Freiburg, **1988**.

114 R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2561.

115 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 267.

116 P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, S. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1929.

117 R. D. Adams, D. Männig, B. E. Segmüller, *Organometallics* **1983**, *2*, 143.

118 M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73.

119 P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 196.

120 M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.

121 J. Chatt, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 843.

122 C. L. Hill, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 701.

123 A. E. Shilov, *"Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes"*, R. Reidel Publishing Group, Dordrecht, **1984**.

124 P. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 276.

125 C. M. Fendrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2214; ibid, *108*, 425.

126 D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1243.

127 M. Hackett, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1449.

128 M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1557.

129 R. E. La Pointe, P. T. Wolczanski, J. F. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986** *108*, 6382.

130 B. D. Steffey, L. R. Chamberlain, R. W. Chesnut, D. E. Chebi, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1989**, *8*, 1419.

131 G. M. Whitesides, R. H. Reanmey, R. L. Brainard, A. N. Izumi, T. J. Mc Carthy, *Ann. N. Y. Acacd. Sci.* **1983**, *415*, 56.

132 P. Castan, J. Jand, N. P. Johnson, R. Soules, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5011.

133 M. L. H. Green, D. O`Hare, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1897.

134 M. L. H. Green, D. O`Hare, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 355.

135 G. Süss-Fink, M. Langenbahn, H. Stoeckli-Evans, D. Naumann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 447.

136 Z. V. Zvonkova, L. I. Astakhova, V. P. Glushkova, *Kristallografiya* **1960**, *5*, 547.

137 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1992**, zur Veröffentlichung angenommen.

138 R. D. Adams, G. Chen, J. T. Tanner, J. Yin, *Organometallics* **1990**, *9*, 1523.

139 B. F. G. Johnson, R. E. Benfield in *"Transition Metal Clusters"* (Hrsg.: B. F. G. Johnson), Wiley, Chichester, **1980**, S. 471.

140 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Rheinwald, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1992**, zur Publikation angenommen.

141 E. Sappa, O. Gambino, G. Cetini, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 375.

142 R. D. Adams, J. E. Babin, J. T. Tanner, *Organometallics* **1988**, *7*, 765.

143 K. H. Whitmire, *J. coord. Chem.* **1988**, *17*, 95.

144 D. M. P. Mingos, A. May in *"The Chemistry of Metal Cluster Complexes"* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH Publishers, New York, **1990**, S 38.

145 R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2807.

146 S. S. D. Brown, S. Hudson, I. D. Salter, M. Mc Partlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1967.

147 M. I. Bruce, O. B. Shawkataly, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 427.

148 Th. Jenke, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1990**.

149 R. D. Adams, M. Tasi, *J. Cluster Sci.* **1990**, *1*, 249.

150 B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. Süss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1356.

151 G. Süss-Fink, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 168.

152 J. W. Koepke, J. R. Johnson, S. A. R. Knox, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3947.

153 K. E. Inkrott, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2817.

154 K. E. Inkrott, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3954.

155 C. R. Eady, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Mc Partlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 735.

156 R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.

157 C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 1. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1986**, 395.

158 R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *Organometallics* **1988**, *7*, 503.

159 A. J Deeming, R. Ettore, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1797.

160 U. Bodensieck, G. Meister, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc. Dalton Commun.*, in Vorbereitung.

161 G. Lavigne, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4647.

162 Cluster **44** wurde von G. Meister synthetisiert.

163 U. Bodensieck, H. Lecoultre, G. Süss-Fink, unveröffentlichte Ergebnisse.

164 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1147, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1126.

165 D. M. P. Mingos, A. S. May in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH Publishers, New York, **1990**, S. 52.

166 N. M. Boag, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 249; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 198.

167 Die cyclovoltammographische Messung wurde freundlicherweise von Herrn Dr. H. Le Bozec (CNRS, Universität Rennes, Frankreich) durchgeführt.

168 R. D. Adams, G. Chen, M. P. Pompeo, S. Sun, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2385.

169 S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **1969**, *4*, 1.

170 E. Stahl, *Dünnschichtchromatographie. Ein Laboratoriumshandbuch*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1967**.

171 Merck, *Mitteilungen zur Dünnschichtchromatographie*, **1985**.

172 D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford, **1988**.

173 M. I. Bruce, C. M. Jensen, N. L. Jones, *Inorg. Synth.* **1989**, *25*, 259.

174 J. Ruff, J. W. Schlientz, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 84.

175 E. Martinson, J. Songstad, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1977**, *31*, 645.

176 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, University of Göttingen, German Federal Republic, **1986**.

177 Stoe & Co., *REDU 4 und EMPIR. Data-reduction and empirical absorption-correction programs*, Stoe & Co, Darmstadt, B. R. Deutschland, **1985**.

Anhang

1. Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen: Kristallstruktur und Bestimmung der Molekülstrukturen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden ausnahmslos durch direkte Methoden (SHELXS[176], SOLVER[68]) gelöst; alle weiteren Routineberechnungen erfolgten dann mit Hilfe des NRCVAX-Programmpaketes[68]. Die als Ergebnis der direkten Lösungen erhaltenen Positionen der Metallatome und ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Positionen der übrigen Nichtwasserstoffatome wurden - falls nötig schrittweise - aus Differenzdichtekarten entnommen und ihre Positionen und ihre isotropen Temperaturfaktoren B_{Iso} ($B_{Iso} = 8\pi^2 U_{Iso}$) ebenfalls verfeinert. Nach der anschließenden Verfeinerung der anisotropen Temperaturfaktoren (Die anisotropen Temperaturfaktoren T_{Aniso} sind in der Form $T_{Aniso} = \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}kl + 2\beta_{23}kl$ mit den Koeffizienten $\beta_{11} = 2\pi^2 U_{11} a^{*2}$ ..., $\beta_{12} = 2\pi^2 U_{12} a^* b^* \cos\gamma^*$ ... angegeben) konnten im allgemeinen die meisten Wasserstoffatome aus Differenzdichtekarten entnommen werden. Trotzdem wurden die Wasserstoffatome der Alkyl- und Aryl-Gruppen in der Regel in berechnete Positionen eingesetzt. Metallständige und stickstoffgebundene Wasserstoffatome sind dagegen nur dann angegeben, wenn sie in Differenzdichtekarten lokalisiert werden konnten. Absorptionskorrekturen wurden, wo notwendig, mit SHELXS[176] durchgeführt. Bei **29** wurde eine empirische Absorptionskorrektur (REDU4[177]) angewandt.

Die Qualität der berechneten Molekülstruktur wurde durch den R_F-Faktor angegeben. Es gilt: $R_f = \Sigma(F_o - F_c) / \Sigma F_o$. Daneben wurde der

gewichtete Faktor R_w [$R_w = \sqrt{\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o^2}$] mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + k(F_o^2)$ berechnet; in w^{-1} geht der instrumentelle Fehler-Faktor k ein. Durch Einbeziehung der Differenz zwischen der Anzahl gemessener Reflexe und der Anzahl verfeinerter Parameter ergab sich der GoF-Faktor: GoF = $\sqrt{\{\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o^2\} \cdot (\text{Anz. Refl} - \text{Anz. Parameter})}$. Der maximale Shift-Parameter-Faktor [max. (shift / σ)] gibt den Quotienten aus der maximalen Verschiebung einer Atomkoordinate x während der letzten Verfeinerungsrunde nach der Methode der kleinsten Quadrate und ihrer Standart-Abweichung σ(x) an. Schließlich wurden die minimale und die maximale Restelektronendichte berechnet.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Kristallstrukturdaten und die Abmessungen der untersuchten Kristalle. Neben Details zur Messung sind Daten zur Qualitätsbeurteilung der Strukturbestimmungen aufgeführt. Stichwortartig angegebene Besonderheiten bei einzelnen Bestimmungen wurden im allgemeinen Teil dieser Arbeit ausführlich diskutiert. Des weiteren werden für alle Verbindungen Tabellen mit den fraktionalen Atomkoordinaten und den B_{iso}-Werte der Nichtwasserstoffatome angegeben.

Verbindung	11	17
Bruttoformel	$CrC_{39}H_{33}N_6S_3$	$C_{22}H_{12}N_2O_9Ru_3S$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/m$
a [Å]	12.085(1)	9.613(1)
b [Å]	15.634(1)	14.290(1)
c [Å]	20.266(1)	10.002(1)
α [°]	90	90
β [°]	106.76(1)	103.48(1)
γ [°]	90	90
V [Å^3]	3666.3	1336.1
M_r	733.9	783.6
Z	4	2
ρ(berechnet) [g cm^{-3}]	1.330	1.948
μ [mm^{-1}]	0.43	1.77
Kristallabmessungen [mm]	0.46·0.27·0.19	0.38·0.30·0.19
2Θ(max) [°]	50	50
Aufnahmetechnik	ω / Θ	ω / Θ
Anzahl gemessener Reflexe	6440	4929
unabhängige Reflexe	6440	2466
x in ($I_{net} \geq x\sigma I_{net}$)	2.5	3.0
verwendete Reflexe mit($I_{net} \geq x\sigma I_{net}$)	3882	2274
Absorptionskorrektur	entfällt	entfällt
maximaler Transmissionsfaktor [cm^{-1}]		
minimaler Transmissionsfaktor [cm^{-1}]		
verfeinerte Parameter	574	212
k	0.0002	0
R_F	0.031	0.023
R_w	0.038	0.030
GoF	1.493	5.600
max. (shift/σ)	0.108	1.136
Restelektronendichte min [eÅ^{-3}]	-0.26	-0.99
Restelektronendichte max [eÅ^{-3}]	0.19	0.33
Bemerkungen	keine	keine

cis-21	25	26	27
$C_{13}H_8N_2O_{10}Ru_3 \cdot C_4H_8O$	$C_{23}H_{32}N_4O_9Ru_4S_2$	$C_{17}H_{16}N_2O_{10}Ru_4S_2$	$C_{26}H_{22}N_4O_{16}Ru_6S_2$
triklin	triklin	triklin	monoklin
$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\,2_1/n$
9.974(1)	10.048(3)	8.944(1)	9.331(2)
11.092(3)	10.883(2)	11.782(1)	20.617(7)
12.517(2)	17.384(5)	13.058(1)	20.563(4)
84.68(1)	80.97(2)	101.50(1)	90
71.81(1)	87.57(2)	105.17(1)	94.94
69.36(1)	70.14(1)	91.08(1)	90
1230.90	1757.5	1297.7	3941.2(18)
727.5	977.0	876.7	1317.0
2	2	2	4
1.941	1.846	2.244	2.182
1.82	1.82	2.51	2.37
0.53·0.34·0.23	0.42·0.19·0.08	0.49·0.3·0.23	0.49·0.11·0.11
50	50	50	50
$2\Theta/\omega$	$2\Theta/\omega$	ω/Θ	ω/Θ
4332	4404	4572	5938
4332	4404	4572	5938
2.5	2.5	2.5	3.5
3766	4293	4082	3542
entfällt	entfällt	entfällt	SHELX 76
			0.815
			0.765
312			451
0.002	0.0015	0.003	0.0023
0.035	0.036	0.026	0.110
0.059	0.048	0.046	0.136
1.233			2.59
0.759			0.014
-0.74	-1.15	-1.08	-4.90
0.64	1.12	0.76	5.18
fehlgeordnetes THF-Molekül im Kristall.	keine	keine	Schlechter Kristall, Fehlordnung bei C(1).

Verbindung	28	29
Bruttoformel	$C_{17}H_{20}N_2O_8Ru_3S$	$C_{21}H_{20}N_2O_{12}Ru_4S$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P $2_1/c$	P $\bar{1}$
a [Å]	9.165(1)	9.190(1)
b [Å]	19.839(2)	11.553(2)
c [Å]	14.042(1)	16.044(2)
α [°]	90	100.88(1)
β [°]	101.57(1)	90.03(1)
γ [°]	90	110.60(1)
V [Å^3]	2501.3	1561.7
M_r	715.6	928.7
Z	4	2
ρ(berechnet) [g cm^{-3}]	1.943	1.975
μ [mm^{-1}]	1.74	1.83
Kristallabmessungen [mm]	0.42 · 0.27 · 0.11	0.19 · 0.19 · 0.11
2 Θ(max) [°]	50	55
Aufnahmetechnik	ω / Θ	ω / Θ
Anzahl gemessener Reflexe	4364	5437
unabhängige Reflexe	4364	5437
x in ($I_{net} \geq x\sigma I_{net}$)	4	4
verwendete Reflexe mit($I_{net} \geq x\sigma I_{net}$)	3918	4310
Absorptionskorrektur	entfällt	REDU4[88]
maximaler Transmissionsfaktor [cm^{-1}]		0.576
minimaler Transmissionsfaktor [cm^{-1}]		0.789
verfeinerte Parameter		
k	0.0018	0.0004
R_F	0.031	0.029
R_w	0.033	0.029
GoF		
max. (shift/σ)		
Restelektronendichte min [eÅ^{-3}]		
Restelektronendichte max [eÅ^{-3}]		
Bemerkungen	keine	keine

30	33	34	35
$C_{17}H_{12}N_2O_{12}Ru_4S$	$C_{19}H_{24}N_4O_9Ru_4S_2$	$C_{15}H_{12}N_2O_{10}Ru_4S_2$	$C_{21}H_{17}N_3O_{13}Ru_5S_2$
manoklin	triklin	triklin	monoklin
P $2_1/n$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	I 2/a
9.755(1)	8.637(1)	10.084(1)	18.159(5)
19.504(2)	9.673(1)	11.734(1)	22.150(7)
14.131(1)	18.870(1)	12.269(1)	18.554(3)
90	102.13(1)	111.88(1)	90
94.43(1)	96.64(1)	92.96(1)	111.23(2)
90	105.51(1)	111.91(1)	90
2680.6	1460.3	1218.8	6956
872.7	920.8	848.7	1088.9
4	2	2	8
2.162	2.094	2.313	2.111 (incl. 0.2CH_2Cl_2)
1.74	2.28	2.61	2.73
0.46·0.23·0.13	0.27·0.19·0.10	0.38·0.38·0.19	0.46·0.23·0.04
50	50	50	45
ω / Θ	ω / Θ	ω / Θ	2Θ / ω
4722	5139	3952	3646
4722	5139	3952	3646
2.5	2.5	2.5	2.0
3800	3321	3951	2208
entfällt	entfällt	durchgeführt	durchgeführt
		0.637	0.922
		0.417	0.640
365	423	330	401
0	0.0005		
0.030	0.036	0.029	0.076
0.033	0.056	0.073	0.079
3.068	1.79	1.92	1.59
0.463	0.128	0.036	0.063
-1.08	-0.90	-1.70	-0.99
0.89	0.87	0.41	1.29
keine	keine	keine	Molekül teilw. fehlgeordnet, 0.2 CH_2Cl_2 fehlgeordnet

Verbindung	**36**	**37**
Bruttoformel	$C_{17}H_{12}N_2O_{11}Ru_5S_2$	$C_{17}H_{17}N_3O_9Ru_4S_2$
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\,bc2_1$
a [Å]	11.647(2)	9.711(1)
b [Å]	11.658(2)	18.970(2)
c [Å]	11.839(3)	14.114(2)
α [°]	85.33(1)	90
β [°]	73.71(1)	90
γ [°]	75.65(1)	90
V [Å^3]	1494.7	2600.05
M_r	989.8	875.7
Z	2	4
ρ(berechnet) [g cm^{-3}]	2.392(incl. CH_2Cl_2)	2.237
μ [mm^{-1}]	1.57	2.44
Kristallabmessungen [mm]	0.30·0.30·0.27	0.50·0.30·0.20
2Θ(max) [°]	50	50
Aufnahmetechnik	2Θ / ω	Θ / ω
Anzahl gemessener Reflexe	5248	2402
unabhängige Reflexe	5248	2402
x in ($I_{net} \geq x\sigma I_{net}$)	2.5	2.5
verwendete Reflexe mit($I_{net} \geq x\sigma I_{net}$)	3954	2169
Absorptionskorrektur	entfällt	entfällt
maximaler Transmissionsfaktor [cm^{-1}]		
minimaler Transmissionsfaktor [cm^{-1}]		
verfeinerte Parameter	361	315
k	0.004	0.001
R_F	0.047	0.041
R_w	0.070	0.057
GoF	1.06	1.60
max. (shift/σ)	0.084	0.084
Restelektronendichte min [eÅ^{-3}]	-0.97	-1.13
Restelektronendichte max [eÅ^{-3}]	2.33	1.00
Bemerkungen	asymm. Einheit enthält noch 1 Molekül CH_2Cl_2	keine

38 + 40	42	45
$C_{19}HO_{19}Ru_7S_3$	$C_{86}H_{60}N_2O_{14}P_4Ru_5S$	$C_{20}H_{14}N_2O_{15}Ru_6S_3$
monoklin	triklin	monoklin
$P2_1/m$	$P\bar{1}$	$P\ 2_1/n$
6.5000(1)	12.815(2)	11.580(1)
14.245(1)	14.834(1)	16.264(1)
22.015(2)	22.106(2)	18.174(3)
90	87.69(1)	90
96.81(1)	85.21(1)	93.45(1)
90	81.46(1)	90
2024.0(4)	4139.4(6)	3416.6(7)
1336.9	2006.7	1225.0
2	2	4
2.247	1.610	2.381
5.56	1.04	1.86
0.36·0.30·0.10	0.38·0.30·0.23	0.34·0.30·0.30
55	50	50
ω / Θ	ω / Θ	ω / Θ
4431	14608	4803
4431	14586	4803
2.0	2.5	3.0
3636	10175	4685
durchgeführt	entfällt	durchgeführt
0.793		0.643
0.452		0.450
248	1009	
0.002	0.0002	0.0025
0.034	0.033	0.029
0.060	0.041	0.046
1.17	1.64	0.88
4.928	0.063	0.062
-0.53	-0.55	-1.33
1.26	0.56	0.57
Kristall enthält	keine	keine
zusätzl. nicht ident.		
Mol. (Besf. 0.5)		

2 Atomkoordinaten und B_{iso}-Werte

2.1 *fac*-Cr[SC(NPh)NHPh)]$_3$ (11)

	x	y	z	Biso
CR	0.35696(4)	0.23422(3)	0.222811(23)	2.878(18)
S 1	0.36214(6)	0.37984(4)	0.18382 (4)	3.83 (4)
S 2	0.43904(7)	0.25412(4)	0.34598 (4)	3.64 (3)
S 3	0.53231(6)	0.18001(5)	0.20172 (4)	3.66 (3)
N 1	0.20091(18)	0.29183(14)	0.20790 (12)	3.08 (10)
N 2	0.14163(22)	0.43167(15)	0.17258 (14)	3.86 (12)
N 3	0.33255(19)	0.12849(13)	0.27522 (12)	3.20 (10)
N 4	0.4428 (3)	0.08705(17)	0.38526 (14)	4.38 (13)
N 5	0.32234(18)	0.17862(14)	0.12870 (12)	3.30 (10)
N 6	0.44581(24)	0.11257(19)	0.07381 (15)	4.57 (13)
C 1	0.22167(23)	0.36846(16)	0.18794 (14)	3.15 (12)
C 2	0.08896(22)	0.26297(17)	0.20790 (14)	3.13 (12)
C 3	0.0734 (3)	0.23159(21)	0.26819 (17)	4.06 (14)
C 4	-0.0319 (3)	0.19763(24)	0.26871 (24)	5.40 (20)
C 5	-0.1215 (3)	0.19461(24)	0.2092 (3)	5.63 (22)
C 6	-0.1067 (3)	0.2257 (3)	0.14955 (24)	5.24 (18)
C 7	-0.0016 (3)	0.25997(21)	0.14761 (18)	4.15 (14)
C 8	0.15094(25)	0.51193(17)	0.14171 (15)	3.48 (13)
C 9	0.2445 (3)	0.56540(18)	0.16692 (18)	3.95 (14)
C10	0.2512 (3)	0.64166(20)	0.13426 (21)	4.77 (18)
C11	0.1651 (4)	0.66549(24)	0.07758 (21)	5.78 (23)
C12	0.0689 (4)	0.6150 (3)	0.05381 (20)	6.38 (21)
C13	0.0621 (3)	0.53722(21)	0.08532 (18)	5.19 (17)
C14	0.40111(24)	0.14668(17)	0.33646 (15)	3.18 (12)
C15	0.29604(23)	0.04237(16)	0.25513 (14)	3.07 (11)
C16	0.1863 (3)	0.01625(22)	0.25128 (18)	4.40 (16)
C17	0.1493 (3)	-0.06602(23)	0.22896 (19)	5.06 (17)
C18	0.2230 (3)	-0.12117(21)	0.21083 (18)	4.84 (17)
C19	0.3322 (3)	-0.09585(21)	0.21461 (21)	5.33 (19)
C20	0.3693 (3)	-0.01390(20)	0.23641 (19)	4.57 (17)
C21	0.5231 (3)	0.09776(18)	0.45149 (14)	3.57 (13)
C22	0.5092 (4)	0.15833(25)	0.49710 (20)	5.73 (21)
C23	0.5888 (5)	0.1625 (3)	0.56267 (22)	7.6 (3)
C24	0.6782 (5)	0.1076 (3)	0.58094 (23)	7.18 (25)
C25	0.6912 (3)	0.0469 (3)	0.53547 (22)	5.95 (21)
C26	0.6146 (3)	0.04273(24)	0.47095 (19)	4.60 (17)
C27	0.42506(23)	0.15354(18)	0.12755 (15)	3.40 (12)
C28	0.22219(24)	0.16905(19)	0.07166 (14)	3.59 (13)
C29	0.1352 (3)	0.11520(25)	0.07564 (21)	4.89 (17)
C30	0.0350 (4)	0.1075 (3)	0.0220 (3)	7.11 (24)
C31	0.0224 (5)	0.1527 (5)	-0.0355 (3)	9.0 (3)
C32	0.1053 (7)	0.2061 (6)	-0.0421 (3)	9.8 (4)
C33	0.2078 (4)	0.2163 (3)	0.01285 (23)	6.87 (24)
C34	0.5536 (3)	0.07626(21)	0.07266 (17)	4.21 (14)
C35	0.6058 (4)	0.0142 (3)	0.11931 (23)	5.73 (20)
C36	0.7078 (4)	-0.0223 (3)	0.1156 (3)	6.90 (24)
C37	0.7559 (4)	0.0016 (3)	0.0659 (3)	7.1 (3)
C38	0.7039 (4)	0.0622 (3)	0.0189 (3)	6.8 (3)
C39	0.6018 (3)	0.10066(24)	0.02193 (22)	5.05 (18)

2.2 $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhNCSNHPh})$ (17)

	x	y	z	Biso
RU1	0.22134 (3)	1/4	0.21565 (3)	2.495(15)
RU2	0.257021(21)	0.349444(14)	0.458899(21)	2.663(13)
S	0.46527 (9)	1/4	0.51730 (9)	2.79 (4)
N1	0.4522 (3)	1/4	0.2479 (3)	2.86 (13)
N2	0.6813 (3)	1/4	0.3929 (3)	3.92 (17)
C1	0.5368 (4)	1/4	0.3689 (4)	2.68 (14)
C2	0.5161 (4)	1/4	0.1310 (4)	3.84 (19)
C3	0.5458 (4)	0.3331 (4)	0.0741 (5)	5.93 (21)
C4	0.6019 (6)	0.3328 (6)	-0.0402 (6)	8.9 (4)
C5	0.6301 (8)	1/4	-0.0972 (7)	11.3 (9)
C6	0.7782 (4)	1/4	0.5237 (4)	3.07 (16)
C7	0.8275 (4)	0.3326 (3)	0.5858 (4)	4.40 (15)
C8	0.9264 (4)	0.3333 (3)	0.7098 (4)	5.11 (16)
C9	0.9747 (6)	1/4	0.7710 (5)	5.4 (3)
C11	0.2001 (3)	0.35465 (21)	0.0891 (3)	3.66 (12)
O11	0.1784 (3)	0.41681 (20)	0.0181 (3)	6.45 (13)
C12	0.0245 (4)	1/4	0.2063 (4)	3.68 (18)
O12	-0.0954 (3)	1/4	0.1997 (4)	5.44 (18)
C21	0.3481 (3)	0.44212 (22)	0.3745 (3)	3.86 (12)
O21	0.4031 (3)	0.49678 (20)	0.3225 (3)	6.07 (13)
C22	0.2893 (3)	0.39955 (23)	0.6468 (3)	3.91 (13)
O22	0.3042 (3)	0.43089 (24)	0.7521 (3)	6.40 (15)
C23	0.0754 (3)	0.40541 (21)	0.3954 (3)	3.76 (12)
O23	-0.0327 (3)	0.43989 (19)	0.3576 (3)	5.73 (12)

2.3 *cis*-(μ_2-H)$Ru_3(CO)_9(\mu_3$-η^2-HNCONHCH=CHMe) (*cis*-21)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.39255(3)	0.17464(3)	0.28854(3)	4.039(14)
RU 2	0.18479(3)	0.11896(3)	0.21900(3)	4.233(15)
RU 3	0.11018(3)	0.21231(3)	0.43493(3)	4.590(15)
O 1	0.2876 (3)	0.3683 (3)	0.2376 (3)	4.77 (13)
N 1	0.0765 (3)	0.3133 (3)	0.2839 (3)	4.48 (15)
N 2	0.0763 (4)	0.5183 (3)	0.2158 (3)	5.06 (17)
C 1	0.1512 (4)	0.3992 (4)	0.2448 (3)	4.35 (17)
C 2	0.1329 (6)	0.6175 (4)	0.1858 (5)	6.1 (3)
C 3	0.0612 (7)	0.7318 (5)	0.1543 (6)	7.3 (3)
C 4	-0.0974 (8)	0.7787 (6)	0.1495 (7)	8.9 (4)
C11	0.4601 (5)	0.0070 (4)	0.3373 (4)	5.66 (23)
C12	0.5569 (4)	0.1407 (4)	0.1515 (4)	4.98 (21)
C13	0.4824 (5)	0.2373 (4)	0.3764 (4)	5.31 (22)
C21	0.2897 (5)	-0.0592 (5)	0.1987 (4)	5.47 (23)
C22	0.0095 (6)	0.1107 (5)	0.1844 (4)	6.2 (3)
C23	0.2958 (5)	0.1525 (5)	0.0737 (4)	5.41 (23)
C31	0.1711 (6)	0.0904 (5)	0.5396 (4)	6.0 (3)
C32	-0.1051 (6)	0.2497 (6)	0.5142 (4)	7.2 (3)
C33	0.1467 (5)	0.3406 (5)	0.4992 (4)	6.13 (24)
O11	0.5070 (5)	-0.0972 (3)	0.3643 (4)	7.96 (24)
O12	0.6568 (4)	0.1134 (4)	0.0719 (3)	7.33 (20)
O13	0.5425 (5)	0.2716 (4)	0.4263 (4)	8.0 (3)
O21	0.3513 (4)	-0.1674 (3)	0.1875 (3)	7.58 (22)
O22	-0.0847 (5)	0.1034 (6)	0.1588 (5)	10.5 (4)
O23	0.3615 (5)	0.1701 (5)	-0.0148 (3)	8.2 (3)
O31	0.2108 (5)	0.0134 (5)	0.6020 (4)	8.8 (3)
O32	-0.2249 (5)	0.2726 (7)	0.5616 (4)	11.4 (3)
O33	0.1656 (5)	0.4189 (4)	0.5403 (4)	8.23 (25)
O 2	0.8015 (4)	0.4807 (5)	0.2145 (4)	9.1 (3)
C 5	0.6228 (11)	0.5493 (11)	0.3003 (9)	12.8 (7)
C 6	0.5447 (10)	0.5225 (9)	0.2295 (12)	15.1 (9)
C 7	0.6390 (11)	0.4850 (11)	0.1121 (8)	12.6 (7)
C 8	0.7998 (12)	0.4599 (11)	0.1067 (10)	7.1 (6)
C 8'	0.6862 (14)	0.4972 (11)	0.2066 (12)	8.2 (8)

2.4 $Ru_4(CO)_6(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[CNH^iPr)_2]_2$ (25)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.41072(4)	0.02471(4)	0.196962(21)	2.201(17)
RU 2	0.24868(4)	0.28439(4)	0.191339(22)	2.477(18)
RU 3	0.04891(4)	0.21600(4)	0.28522 (3)	3.211(21)
RU 4	0.22276(4)	-0.05685(4)	0.292168(24)	2.817(18)
S 1	0.30059(13)	0.12212(12)	0.31946 (7)	2.72 (5)
S 2	0.14629(13)	0.10600(13)	0.17341 (8)	2.94 (6)
C 1	0.6182 (5)	-0.0416 (5)	0.2361 (3)	2.71 (20)
C 2	0.7633 (7)	-0.1005 (8)	0.3599 (4)	5.0 (3)
C 3	0.8171 (12)	-0.2497 (11)	0.3782 (6)	7.4 (5)
C 4	0.7384 (14)	-0.0365 (20)	0.4332 (7)	9.6 (8)
C 5	0.7552 (6)	-0.0697 (6)	0.1113 (3)	3.27 (24)
C 6	0.8005 (9)	-0.2064 (8)	0.0884 (5)	5.5 (4)
C 7	0.8628 (8)	-0.0024 (10)	0.0860 (5)	5.2 (4)
C 8	0.3260 (5)	0.4174 (5)	0.2342 (3)	2.90 (21)
C 9	0.3631 (7)	0.4877 (6)	0.3616 (3)	3.9 (3)
C10	0.2760 (17)	0.4852 (12)	0.4348 (6)	7.8 (7)
C11	0.5219 (12)	0.4374 (12)	0.3720 (7)	7.9 (6)
C12	0.3896 (6)	0.5448 (6)	0.1118 (3)	3.34 (24)
C13	0.5385 (8)	0.5511 (8)	0.0959 (4)	4.5 (3)
C14	0.2742 (9)	0.6724 (7)	0.0833 (5)	4.9 (4)
C15	0.4127 (5)	-0.1630 (5)	0.2514 (3)	2.75 (21)
C16	0.4477 (5)	0.2005 (5)	0.1470 (3)	2.76 (20)
C17	0.0487 (6)	0.3982 (6)	0.2345 (4)	3.7 (3)
C18	0.4421 (5)	-0.0464 (5)	0.1057 (3)	2.61 (21)
C19	0.1878 (6)	0.3863 (5)	0.0943 (3)	3.30 (23)
C20	-0.0096 (7)	0.2683 (7)	0.3829 (4)	5.2 (3)
C21	-0.1375 (7)	0.2367 (7)	0.2592 (4)	5.0 (3)
C22	0.1270 (6)	-0.1674 (6)	0.2683 (4)	3.8 (3)
C23	0.2540 (9)	-0.1466 (6)	0.3942 (4)	4.9 (3)
N 1	0.6344 (6)	-0.0521 (6)	0.3127 (3)	3.60 (24)
N 2	0.7384 (5)	-0.0783 (5)	0.1959 (3)	3.25 (21)
N 3	0.3182 (6)	0.4115 (5)	0.3110 (3)	3.81 (24)
N 4	0.3766 (6)	0.5057 (4)	0.1959 (3)	3.30 (22)
O15	0.4855 (4)	-0.2735 (4)	0.2556 (3)	4.03 (19)
O16	0.5356 (4)	0.2302 (4)	0.11174 (24)	3.89 (18)
O17	-0.0210 (5)	0.5090 (4)	0.2302 (3)	6.0 (3)
O18	0.4477 (5)	-0.0930 (4)	0.05012 (22)	4.22 (20)
O19	0.1481 (6)	0.4417 (5)	0.0344 (3)	5.62 (25)
O20	-0.0458 (7)	0.3003 (8)	0.4414 (4)	8.8 (4)
O21	-0.2502 (6)	0.2494 (7)	0.2435 (4)	8.4 (4)
O22	0.0692 (5)	-0.2352 (5)	0.2525 (3)	5.4 (3)
O23	0.2767 (9)	-0.1998 (6)	0.4569 (3)	8.5 (4)

2.5 $Ru_4(CO)_7(\mu_2\text{-}CO)_3(\mu_4\text{-}S)_2[CNH^iPr)_2]$ (26)

	x	y	z	Biso
RU 1	-0.10665(3)	0.320497(22)	0.176086(21)	1.969(14)
RU 2	0.17174(3)	0.400423(24)	0.326262(21)	2.151(13)
RU 3	0.12454(3)	0.257356(25)	0.459504(22)	2.382(14)
RU 4	-0.16252(3)	0.176738(24)	0.305370(23)	2.323(14)
S 1	0.08868(10)	0.18853 (7)	0.26403 (7)	2.44 (3)
S 2	-0.07251(10)	0.38152 (7)	0.38149 (7)	2.27 (3)
C 1	-0.1302 (4)	0.2578 (3)	0.0101 (3)	2.46 (14)
C 2	0.1520 (4)	0.2221 (3)	0.0209 (3)	2.77 (16)
C 3	0.1938 (6)	0.0963 (4)	0.0070 (5)	4.09 (22)
C 4	0.2484 (6)	0.2953 (5)	-0.0247 (4)	4.20 (23)
C 5	-0.3074 (5)	0.2248 (4)	-0.1803 (3)	3.41 (17)
C 6	-0.3352 (12)	0.0934 (6)	-0.2211 (6)	7.6 (4)
C 7	-0.4488 (6)	0.2867 (6)	-0.2221 (4)	5.1 (3)
C 8	-0.2869 (4)	0.1857 (3)	0.1568 (3)	2.84 (15)
C 9	0.0503 (4)	0.4440 (3)	0.1729 (3)	2.61 (14)
C10	0.3053 (5)	0.3698 (4)	0.4884 (3)	3.37 (17)
C11	-0.2620 (4)	0.4201 (3)	0.1397 (3)	2.74 (15)
C12	0.3580 (4)	0.3893 (3)	0.2834 (3)	2.95 (16)
C13	0.2202 (5)	0.5624 (4)	0.3825 (3)	3.14 (18)
C14	0.2406 (6)	0.1309 (4)	0.4943 (3)	4.01 (20)
C15	0.1064 (5)	0.2991 (4)	0.6024 (3)	3.55 (18)
C16	-0.1690 (6)	0.0155 (4)	0.2882 (3)	3.84 (20)
C17	-0.3386 (5)	0.1764 (3)	0.3599 (3)	3.39 (17)
N 1	-0.0132 (4)	0.2254 (3)	-0.0327 (3)	3.24 (15)
N 2	-0.2667 (4)	0.2546 (3)	-0.0606 (3)	3.30 (15)
O 8	-0.3987 (3)	0.1458 (3)	0.08903 (24)	4.03 (13)
O 9	0.0779 (3)	0.51227 (24)	0.12726 (21)	3.71 (12)
O10	0.4204 (4)	0.4109 (3)	0.5488 (3)	5.03 (16)
O11	-0.3572 (4)	0.4805 (3)	0.1172 (3)	4.50 (15)
O12	0.4680 (4)	0.3782 (3)	0.2565 (3)	5.10 (18)
O13	0.2497 (4)	0.6587 (3)	0.4116 (3)	4.58 (15)
O14	0.3101 (5)	0.0549 (3)	0.5130 (3)	6.54 (22)
O15	0.0999 (4)	0.3250 (3)	0.68962 (24)	5.29 (18)
O16	-0.1696 (6)	-0.0825 (3)	0.2784 (3)	7.5 (3)
O17	-0.4479 (4)	0.1744 (3)	0.3893 (3)	5.28 (18)

2.6 $Ru_6(CO)_{14}(\mu_2\text{-}CO)(\mu_4\text{-}S)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCNHEt)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}EtNCSNHEt)$ (27)

	x	y	z	Biso
RU1	0.05206(22)	0.88987(11)	0.14504(10)	2.41(8)
RU2	0.08751(22)	0.76950(10)	0.07363(11)	2.53(8)
RU3	-0.0122 (3)	0.64363(11)	0.05922(12)	3.26(10)
RU4	-0.22736(24)	0.72931(11)	0.08509(11)	2.87(9)
RU5	-0.28171(23)	0.85105(11)	0.15228(10)	2.69(9)
RU6	-0.1286 (3)	0.93737(13)	0.23379(11)	3.19(10)
S1	-0.0617 (7)	0.7875 (3)	0.1687 (3)	2.4 (3)
S2	-0.1228 (7)	0.7837 (3)	-0.0035 (3)	2.4 (3)
C1	-0.196 (15)	1.140 (7)	0.146 (6)	12.6 (39)
C1A	-0.333 (13)	1.127 (6)	0.145 (6)	6.4 (25)
C2	-0.231 (5)	1.0853 (20)	0.1626 (22)	5.9 (20)
N1	-0.206 (3)	1.0339 (14)	0.1186 (14)	4.5 (13)
C3	-0.172 (3)	0.9733 (13)	0.1385 (12)	2.0 (4)
N2	-0.1547 (23)	0.9243 (10)	0.0955 (10)	2.1 (4)
C4	-0.177 (3)	0.9392 (13)	0.0248 (14)	2.8 (11)
C5	-0.339 (3)	0.9474 (19)	-0.0023 (16)	4.3 (15)
C6	-0.176 (5)	0.5747 (20)	-0.1114 (18)	5.5 (18)
C7	-0.042 (4)	0.6140 (17)	-0.0938 (16)	4.6 (17)
N3	-0.058 (3)	0.6656 (10)	-0.0424 (12)	2.8 (10)
C8	-0.105 (3)	0.7221 (16)	-0.0612 (14)	3.1 (13)
N4	-0.139 (4)	0.7373 (15)	-0.1248 (13)	5.2 (15)
C9	-0.186 (6)	0.8015 (21)	-0.1506 (20)	6.7 (23)
C10	-0.339 (5)	0.813 (3)	-0.1531 (25)	7.8 (25)
C11	0.197 (3)	0.8691 (16)	0.2046 (15)	3.2 (13)
O11	0.2950 (23)	0.8537 (13)	0.2460 (11)	4.9 (11)
C12	0.122 (3)	0.9728 (17)	0.1402 (12)	2.9 (13)
O12	0.177 (3)	1.0244 (11)	0.1409 (12)	4.7 (11)
C13	0.155 (3)	0.8678 (12)	0.0596 (13)	2.3 (10)
O13	0.2108 (24)	0.8928 (11)	0.0218 (11)	4.0 (10)
C14	0.236 (3)	0.7402 (17)	0.1331 (16)	3.9 (15)
O14	0.336 (3)	0.7258 (15)	0.1657 (13)	6.4 (13)
C15	0.197 (3)	0.7410 (15)	0.0028 (15)	2.9 (5)
O15	0.2544 (22)	0.7292 (11)	-0.0378 (11)	3.8 (10)
C16	0.031 (5)	0.6343 (17)	0.1519 (19)	5.1 (20)
O16	0.050 (3)	0.6259 (13)	0.2050 (13)	5.4 (13)
C17	0.166 (3)	0.6039 (15)	0.0467 (14)	3.1 (5)
O17	0.288 (3)	0.5827 (15)	0.0435 (16)	6.9 (15)
C18	-0.129 (4)	0.5651 (16)	0.0543 (15)	3.9 (15)
O18	-0.197 (3)	0.5216 (13)	0.0598 (15)	6.1 (13)
C19	-0.294 (3)	0.6791 (15)	0.1522 (15)	3.6 (13)
O19	-0.325 (3)	0.6461 (13)	0.1921 (13)	5.6 (13)
C20	-0.337 (4)	0.6770 (18)	0.0261 (14)	4.5 (15)
O20	-0.410 (3)	0.6464 (13)	-0.0091 (12)	6.1 (14)
C21	-0.399 (3)	0.7965 (15)	0.0793 (14)	3.0 (12)
O21	-0.5085 (24)	0.8019 (11)	0.0487 (12)	4.5 (11)
C22	-0.360 (3)	0.8066 (15)	0.2227 (15)	3.0 (5)
O22	-0.398 (3)	0.7852 (15)	0.2670 (12)	5.6 (13)
C23	-0.443 (3)	0.9067 (16)	0.1504 (14)	3.4 (12)
O23	-0.536 (3)	0.9433 (15)	0.1467 (13)	5.9 (14)
C24	-0.288 (4)	0.9689 (17)	0.2726 (17)	4.1 (7)
O24	-0.383 (3)	0.9885 (15)	0.2986 (13)	6.8 (15)
C25	0.003 (3)	1.0025 (14)	0.2699 (14)	2.7 (5)
O25	0.074 (4)	1.0394 (17)	0.2917 (16)	8.3 (19)
C26	-0.079 (4)	0.8768 (19)	0.3031 (19)	4.5 (16)
O26	-0.048 (4)	0.8343 (18)	0.3413 (15)	7.8 (18)

2.7 $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_8(\mu_3\text{-S})(\eta^3\text{-}CH_2CMe_2NHCNH^tBu)$ (28)

Alle Werte sind mit 10^4 multipliziert. Anstelle von B_{iso} ist der äquivalente isotrope Temperaturfaktor $U_{äq}$ angegeben:

$U_{äq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j)$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} (A^2)
Ru(1)	1975.0(3)	1248.3(1)	3612.9(2)	332(1)
Ru(2)	4517.7(3)	498.0(1)	3182.1(2)	396(1)
Ru(3)	1827.6(3)	454.2(1)	1916.6(2)	403(1)
S	3273(1)	1424.8(4)	2306(1)	392(2)
N(1)	2916(4)	2126(2)	5312(2)	418(8)
N(2)	4308(4)	2346(2)	4164(2)	431(8)
C(1)	1482(4)	1108(2)	5049(3)	430(10)
C(2)	1731(4)	1757(2)	5656(3)	426(9)
C(3)	3236(4)	2004(2)	4458(3)	365(8)
C(4)	5302(5)	2898(2)	4620(3)	510(11)
C(5)	2272(6)	1601(3)	6742(3)	575(12)
C(6)	353(6)	2202(3)	5537(4)	618(14)
C(7)	4376(8)	3527(2)	4708(5)	705(17)
C(8)	6202(6)	2684(4)	5609(4)	693(15)
C(9)	6318(6)	3041(3)	3910(5)	734(17)
C(11)	417(5)	1858(2)	3191(3)	501(10)
O(11)	-532(4)	2213(2)	2892(3)	871(12)
C(12)	583(5)	508(2)	3383(3)	517(11)
O(12)	-328(4)	142(2)	3505(3)	803(11)
C(21)	6262(5)	845(3)	4058(3)	635(13)
O(21)	7307(4)	1038(3)	4546(3)	1100(15)
C(22)	5711(5)	265(3)	2266(3)	622(13)
O(22)	6469(5)	126(3)	1752(3)	1076(16)
C(23)	4459(5)	-414(2)	3608(3)	546(12)
O(23)	4365(5)	-959(2)	3828(3)	888(14)
C(31)	2720(6)	179(2)	893(3)	573(12)
O(31)	3262(5)	9(2)	267(3)	899(13)
C(32)	1252(6)	-457(2)	2085(4)	616(14)
O(32)	928(6)	-999(2)	2175(4)	1085(17)
C(33)	38(6)	800(3)	1106(4)	679(13)
O(33)	-969(6)	1005(3)	601(4)	1239(18)

2.8 $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_2\text{-S-Ru(CO)}_3(\eta^2\text{-CH}_2CMe_2NHCNH^tBu)]$ (29)

Alle Werte sind mit 10^4 multipliziert. Anstelle von B_{iso} ist der äquivalente isotrope Temperaturfaktor $U_{äq}$ angegeben:
$U_{äq} = 1/3 \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j)$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} (A^{o2})
Ru(1)	2316.0(4)	1951.0(3)	1186.4(2)	477(1)
Ru(2)	5382.9(4)	3786.9(3)	1777.2(2)	434(1)
Ru(3)	3873.6(4)	1916.0(3)	2645.3(2)	437(1)
Ru(4)	1874.1(4)	4874.3(3)	3335.4(2)	419(1)
S	3039(1)	3529(1)	2430(1)	402(2)
N(1)	3470(5)	6946(4)	2490(3)	566(9)
N(2)	5030(4)	7024(3)	3633(2)	481(7)
C(1)	1006(5)	5200(5)	2187(3)	573(10)
C(2)	1947(6)	6457(5)	1982(3)	588(11)
C(3)	3699(5)	6469(4)	3138(3)	446(8)
C(4)	6335(6)	8263(4)	3642(3)	592(10)
C(5)	2260(8)	6376(6)	1046(4)	875(16)
C(6)	1141(8)	7423(6)	2233(4)	828(15)
C(7)	7130(6)	8244(6)	2814(4)	758(13)
C(8)	5711(9)	9329(5)	3846(4)	889(16)
C(9)	7523(6)	8365(6)	4352(4)	856(14)
C(11)	1374(6)	2507(6)	331(3)	688(12)
O(11)	791(6)	2783(6)	-178(3)	1098(14)
C(12)	2676(8)	574(6)	492(4)	795(14)
O(12)	2933(8)	-241(5)	85(4)	1298(16)
C(13)	374(6)	893(6)	1485(3)	707(12)
O(13)	-790(6)	239(5)	1631(3)	1169(13)
C(21)	5753(6)	5162(5)	1178(3)	600(11)
O(21)	6017(6)	5986(4)	848(3)	965(11)
C(22)	6733(5)	4721(5)	2751(3)	515(9)
O(22)	7542(4)	5266(4)	3340(2)	742(9)
C(23)	6860(6)	3075(5)	1304(3)	661(11)
O(23)	7773(5)	2673(4)	1052(3)	998(12)
C(31)	4683(6)	683(5)	2103(3)	615(11)
O(31)	5155(6)	-62(4)	1783(3)	972(13)
C(32)	2149(6)	857(5)	3135(3)	633(11)
O(32)	1132(5)	252(4)	3454(3)	996(12)
C(33)	5216(6)	2502(4)	3654(3)	541(10)
O(33)	5993(5)	2807(4)	4272(2)	812(10)
C(41)	-29(6)	3387(5)	3271(3)	620(11)
O(41)	-1129(5)	2536(4)	3195(3)	1057(12)
C(42)	2837(5)	4524(4)	4304(3)	511(9)
O(42)	3340(5)	4255(4)	4842(2)	786(10)
C(43)	1054(6)	5965(5)	4039(3)	607(11)
O(43)	604(5)	6642(4)	4478(3)	922(11)

2.9 $(\mu_2\text{-H})Ru_3(CO)_9[\mu_3\text{-S-Ru(CO)}_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (30)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.11106(5)	0.78351(3)	0.10716(3)	2.814(19)
RU 2	-0.16402(5)	0.78827(3)	0.16861(4)	3.187(24)
RU 3	0.06084(6)	0.76488(3)	0.29434(4)	3.385(23)
RU 4	0.03132(5)	0.98713(3)	0.23948(4)	3.534(24)
S	0.01771(15)	0.86493(8)	0.20727(10)	2.78 (6)
N 1	0.2670 (6)	0.9793 (3)	0.1611 (5)	4.6 (3)
N 2	0.3379 (7)	0.9588 (3)	0.3222 (5)	5.2 (3)
C 1	0.2441 (7)	0.9720 (3)	0.2542 (6)	4.1 (3)
C 2	0.1333 (7)	0.9974 (4)	0.1114 (5)	4.3 (3)
C 3	0.3883 (9)	0.9716 (6)	0.1053 (7)	5.9 (5)
C 4	0.4861 (13)	0.9591 (11)	0.3187 (13)	9.1 (9)
C 5	0.2896 (14)	0.9504 (7)	0.4224 (8)	8.3 (7)
C 11	0.3000 (7)	0.7957 (3)	0.1446 (5)	3.6 (3)
O 11	0.4144 (5)	0.8026 (3)	0.1669 (4)	5.2 (3)
C 12	0.1168 (8)	0.8242 (4)	-0.0180 (5)	4.4 (3)
O 12	0.1256 (7)	0.8456 (3)	-0.0913 (4)	7.1 (3)
C 13	0.1345 (7)	0.6904 (4)	0.0769 (5)	4.1 (3)
O 13	0.1432 (6)	0.6332 (3)	0.0590 (4)	6.7 (3)
C 21	-0.2676 (7)	0.8061 (4)	0.2735 (5)	4.6 (4)
O 21	-0.3296 (6)	0.8163 (3)	0.3376 (4)	6.8 (3)
C 22	-0.2821 (7)	0.8356 (4)	0.0724 (5)	4.2 (3)
O 22	-0.3524 (6)	0.8636 (3)	0.0195 (4)	6.6 (3)
C 23	-0.2307 (8)	0.6979 (4)	0.1553 (6)	5.6 (4)
O 23	-0.2686 (7)	0.6423 (3)	0.1468 (6)	9.3 (5)
C 31	0.2458 (8)	0.7697 (4)	0.3481 (5)	5.0 (4)
O 31	0.3559 (6)	0.7724 (4)	0.3812 (4)	8.1 (4)
C 32	-0.0196 (7)	0.7780 (5)	0.4122 (5)	5.3 (4)
O 32	-0.0604 (6)	0.7853 (4)	0.4847 (4)	8.4 (4)
C 33	0.0466 (9)	0.6701 (4)	0.2888 (6)	5.9 (4)
O 33	0.0369 (9)	0.6111 (3)	0.2829 (6)	10.8 (6)
C 41	0.0619 (7)	1.0808 (4)	0.2638 (6)	4.9 (4)
O 41	0.0841 (6)	1.1373 (3)	0.2784 (5)	7.4 (4)
C 42	-0.1527 (7)	1.0011 (4)	0.1814 (6)	4.7 (4)
O 42	-0.2591 (6)	1.0079 (3)	0.1443 (5)	7.6 (4)
C 43	-0.0399 (10)	0.9667 (5)	0.3623 (6)	6.2 (4)
O 43	-0.0902 (9)	0.9532 (4)	0.4311 (5)	10.5 (5)

2.10 $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_7(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]_2$ (33)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.21286(8)	0.76226(7)	0.35780(3)	2.06(3)
RU 2	0.23152(8)	0.60601(7)	0.22173(3)	2.31(3)
RU 3	0.24597(8)	0.84620(8)	0.15799(3)	2.36(3)
RU 4	0.22951(8)	1.00283(7)	0.29957(3)	2.27(3)
S 1	0.04305(24)	0.75775(23)	0.23243(11)	2.36(9)
S 2	0.41702(24)	0.85548(23)	0.27343(11)	2.40(9)
C 1	0.0214 (11)	0.6859 (9)	0.4087 (5)	2.6 (4)
N 1	0.0183 (10)	0.7098 (8)	0.4803 (4)	3.3 (4)
C 2	0.1492 (17)	0.8087 (16)	0.5385 (6)	4.6 (7)
C 3	-0.1200 (20)	0.6265 (16)	0.5088 (9)	5.4 (8)
N 2	-0.1302 (9)	0.6168 (9)	0.3648 (4)	3.5 (4)
C 4	-0.1563 (13)	0.4964 (12)	0.3015 (7)	3.9 (5)
C 5	-0.2650 (16)	0.6776 (16)	0.3762 (10)	5.4 (7)
C 6	0.4429 (11)	0.8487 (10)	0.1034 (5)	2.8 (4)
N 3	0.5923 (9)	0.9492 (10)	0.1334 (4)	3.6 (4)
C 7	0.6259 (13)	1.0919 (12)	0.1865 (6)	4.2 (5)
C 8	0.7412 (15)	0.9014 (21)	0.1323 (11)	6.6 (9)
N 4	0.4386 (10)	0.7557 (9)	0.0397 (4)	3.7 (4)
C 9	0.5480 (19)	0.7984 (17)	-0.0126 (7)	6.0 (8)
C10	0.3152 (15)	0.6134 (14)	0.0105 (7)	4.5 (6)
C11	0.2366 (12)	0.5480 (9)	0.3203 (5)	2.9 (4)
O11	0.2550 (9)	0.4517 (8)	0.3446 (4)	4.1 (4)
C12	0.1830 (11)	0.9705 (9)	0.3996 (5)	2.9 (4)
O12	0.1539 (9)	1.0374 (7)	0.4520 (4)	3.8 (3)
C13	0.3770 (12)	0.7853 (11)	0.4340 (5)	3.3 (5)
O13	0.4859 (9)	0.8012 (11)	0.4785 (4)	5.9 (5)
C14	0.0701 (11)	0.4298 (11)	0.1654 (5)	3.2 (4)
O14	-0.0312 (10)	0.3293 (8)	0.1327 (4)	5.0 (4)
C15	0.3975 (12)	0.5290 (11)	0.1902 (5)	3.7 (5)
O15	0.4980 (9)	0.4815 (10)	0.1706 (5)	6.7 (5)
C16	0.0830 (11)	0.7552 (13)	0.0751 (5)	3.9 (5)
O16	-0.0282 (10)	0.7015 (12)	0.0285 (4)	7.0 (5)
C17	0.2336 (14)	1.0304 (12)	0.1471 (6)	4.2 (5)
O17	0.2181 (13)	1.1359 (10)	0.1331 (5)	6.3 (5)
C18	0.0797 (10)	1.1079 (9)	0.2933 (5)	2.8 (4)
O18	-0.0130 (9)	1.1714 (8)	0.2892 (4)	5.1 (4)
C19	0.4009 (10)	1.1805 (9)	0.3395 (5)	2.9 (4)
O19	0.5042 (9)	1.2848 (8)	0.3645 (5)	5.0 (4)

2.11 $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_2(CO)_8(\mu_4\text{-}S)_2[C(NMe_2)_2]$ (34)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.15348(4)	0.40405(3)	0.15455(3)	2.381(24)
RU 2	0.33720(4)	0.31830(3)	0.24745(3)	2.450(25)
RU 3	0.10279(4)	0.13365(4)	0.28663(3)	2.75 (3)
RU 4	-0.08171(4)	0.21330(4)	0.19292(3)	2.84 (3)
S 1	0.14990(11)	0.37740(10)	0.34581(9)	2.69 (5)
S 2	0.11054(11)	0.16339(10)	0.09349(9)	2.69 (5)
C 1	0.2507 (5)	0.6148 (4)	0.2482 (4)	2.96 (20)
C 2	0.4866 (6)	0.6577 (6)	0.1804 (6)	4.3 (3)
C 3	0.4048 (7)	0.8363 (6)	0.2465 (7)	5.1 (4)
C 4	0.0444 (8)	0.6267 (7)	0.3455 (8)	5.7 (4)
C 5	0.2925 (10)	0.8013 (7)	0.4473 (5)	6.9 (5)
C 6	0.3642 (5)	0.2007 (5)	0.3156 (4)	3.52 (24)
C 7	-0.1269 (5)	0.0725 (5)	0.2580 (5)	3.92 (25)
C 8	0.2264 (5)	0.4078 (4)	0.0179 (4)	3.15 (22)
C 9	-0.0193 (5)	0.3980 (5)	0.0835 (4)	3.40 (24)
C10	0.4956 (5)	0.4803 (5)	0.3536 (4)	3.69 (23)
C11	0.4579 (5)	0.2913 (5)	0.1376 (4)	3.64 (24)
C12	0.0746 (5)	-0.0484 (5)	0.2242 (4)	3.67 (24)
C13	0.1177 (6)	0.1386 (5)	0.4417 (5)	4.0 (3)
C14	-0.2374 (5)	0.1027 (5)	0.0564 (5)	4.1 (3)
C15	-0.1996 (5)	0.2913 (5)	0.2743 (5)	3.63 (25)
N 1	0.3747 (4)	0.6980 (4)	0.2314 (4)	3.29 (19)
N 2	0.1978 (5)	0.6807 (4)	0.3368 (4)	3.75 (20)
O 6	0.4283 (4)	0.1530 (4)	0.3501 (4)	5.38 (25)
O 7	-0.2250 (4)	-0.0043 (4)	0.2775 (4)	5.9 (3)
O 8	0.2643 (5)	0.3985 (5)	-0.0694 (3)	5.6 (3)
O 9	-0.1176 (4)	0.3928 (4)	0.0275 (4)	5.06 (25)
O10	0.5327 (5)	0.2755 (5)	0.0730 (4)	6.0 (3)
O11	0.5888 (4)	0.5799 (4)	0.4155 (4)	6.10 (22)
O12	0.0553 (5)	-0.1591 (4)	0.1871 (4)	5.91 (24)
O13	0.1310 (5)	0.1453 (4)	0.5364 (3)	6.1 (3)
O14	-0.3306 (4)	0.0361 (4)	-0.0281 (4)	5.75 (22)
O15	-0.2714 (4)	0.3414 (5)	0.3244 (4)	6.0 (3)

2.12 $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2\text{-}S)(\mu_2\text{-}CNMe_2)[\mu_3\text{-}S\text{-}Ru(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2NMeCNMe_2)]$ (35)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.58553(11)	0.12575(9)	0.30488(12)	3.91(10)
RU 2	0.57193(11)	0.24976(9)	0.29909(12)	4.01(11)
RU 3	0.44239(12)	0.18128(10)	0.32219(12)	4.55(11)
RU 4	0.48676(11)	0.18474(10)	0.15402(12)	4.05(10)
RU 5	0.36739(13)	0.01979(11)	0.17847(17)	6.23(14)
S 1	0.4522 (3)	0.1080 (3)	0.2293 (4)	4.1 (3)
S 2	0.4346 (4)	0.2549 (3)	0.2228 (4)	4.8 (4)
C 1	0.6598 (13)	0.1930 (11)	0.3476 (15)	4.7 (14)
N 1	0.7340 (12)	0.1977 (8)	0.3885 (11)	4.4 (11)
C 2	0.7880 (14)	0.1432 (11)	0.4195 (16)	5.7 (15)
C 3	0.7756 (18)	0.2565 (13)	0.4054 (22)	8.8 (23)
C 4	0.4705 (16)	-0.0318 (12)	0.2191 (24)	8.3 (23)
N 2	0.476 (3)	-0.025 (3)	0.129 (3)	10.4 (15)
N 2A	0.450 (3)	-0.036 (3)	0.297 (4)	6.4 (14)
C 5	0.409 (3)	0.017 (3)	0.096 (3)	6.3 (13)
C 5A	0.373 (4)	-0.002 (3)	0.280 (4)	4.1 (15)
N 3	0.522 (3)	-0.0590 (23)	0.266 (3)	8.2 (12)
N 3A	0.533 (3)	-0.0544 (22)	0.217 (3)	4.1 (10)
C 6	0.526 (4)	-0.037 (3)	0.096 (4)	9.3 (18)
C 6A	0.491 (4)	-0.061 (3)	0.382 (5)	6.1 (18)
C 7	0.503 (3)	-0.078 (3)	0.343 (3)	7.0 (13)
C 7A	0.540 (5)	-0.055 (4)	0.141 (5)	6.7 (20)
C 8	0.6094 (23)	-0.0779 (19)	0.280 (3)	12.8 (33)
C11	0.6132 (17)	0.0746 (14)	0.3867 (17)	5.5 (17)
O11	0.6335 (13)	0.0383 (11)	0.4364 (13)	8.5 (14)
C12	0.6485 (18)	0.0832 (13)	0.2659 (21)	7.1 (19)
O12	0.6901 (13)	0.0547 (12)	0.2419 (13)	8.8 (14)
C21	0.6320 (17)	0.2992 (12)	0.2592 (15)	5.5 (15)
O21	0.6690 (14)	0.3298 (11)	0.2368 (12)	9.0 (14)
C22	0.5882 (14)	0.3068 (12)	0.3786 (16)	4.9 (14)
O22	0.6030 (13)	0.3404 (9)	0.4271 (13)	7.9 (13)
C31	0.4742 (15)	0.1253 (13)	0.4103 (16)	4.9 (15)
O31	0.4858 (13)	0.0911 (10)	0.4562 (12)	8.0 (14)
C32	0.4509 (18)	0.2478 (17)	0.3933 (18)	6.6 (19)
O32	0.4524 (15)	0.2853 (12)	0.4340 (15)	9.5 (18)
C33	0.3253 (22)	0.1742 (14)	0.2899 (16)	6.9 (19)
O33	0.2618 (14)	0.1680 (15)	0.2743 (20)	13.5 (25)
C41	0.5442 (15)	0.1302 (14)	0.1139 (14)	5.2 (15)
O41	0.5751 (14)	0.1019 (10)	0.0809 (14)	8.6 (15)
C42	0.5191 (15)	0.2517 (14)	0.1113 (16)	5.4 (15)
O42	0.5380 (11)	0.2908 (10)	0.0798 (11)	6.6 (11)
C43	0.3908 (14)	0.1787 (13)	0.0685 (16)	5.7 (15)
O43	0.3353 (12)	0.1779 (11)	0.0204 (14)	9.4 (15)
C51	0.3047 (15)	-0.0472 (15)	0.1369 (18)	6.5 (17)
O51	0.2679 (13)	-0.0878 (11)	0.1146 (14)	9.3 (14)
C52	0.2816 (18)	0.0688 (14)	0.1469 (18)	6.3 (18)
O52	0.2282 (15)	0.1009 (13)	0.1273 (16)	10.9 (18)
C53	0.344 (5)	0.017 (4)	0.279 (5)	11.4 (27)
O53	0.336 (3)	0.0192 (23)	0.333 (3)	11.9 (14)
C53A	0.377 (4)	0.034 (3)	0.067 (5)	4.9 (16)
O53A	0.393 (3)	0.037 (3)	0.015 (3)	8.6 (14)
CL	0.1801 (15)	0.3574 (16)	0.0101 (16)	13.8 (22)
C CL	1/4	0.328 (6)	0	10.7 (40)

2.13 $Ru_5(CO)_{11}(\mu_4\text{-}S)_2(\mu_2\text{-}CNMe_2)_2$ (36)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.31854(6)	0.37679(6)	0.22999(6)	2.28(3)
RU 2	0.15148(6)	0.25710(6)	0.36827(6)	2.00(3)
RU 3	0.18969(6)	0.06088(6)	0.20763(6)	2.18(3)
RU 4	0.00464(6)	0.25051(6)	0.20211(6)	2.16(3)
RU 5	0.25433(6)	0.26350(6)	0.05626(6)	2.20(3)
S 1	0.34429(18)	0.16321(18)	0.21603(20)	2.37(9)
S 2	0.11023(18)	0.40306(18)	0.20796(19)	2.21(8)
C 1	0.2521 (7)	0.3644 (7)	0.4033 (7)	2.1 (3)
N 1	0.2693 (7)	0.4055 (7)	0.4931 (7)	2.9 (4)
C 2	0.3561 (11)	0.4820 (10)	0.4817 (11)	4.2 (5)
C 3	0.2019 (10)	0.3823 (11)	0.6136 (9)	3.9 (5)
C 4	0.0266 (8)	0.0797 (8)	0.1751 (9)	2.8 (4)
N 2	-0.0369 (8)	0.0122 (8)	0.1572 (7)	3.4 (4)
C 5	0.0062 (11)	-0.1184 (10)	0.1514 (11)	4.2 (5)
C 6	-0.1638 (10)	0.0530 (10)	0.1500 (11)	4.0 (5)
C11	0.4849 (10)	0.3522 (9)	0.2208 (10)	3.6 (5)
O11	0.5879 (7)	0.3360 (10)	0.2147 (10)	6.2 (5)
C12	0.2958 (9)	0.5421 (8)	0.2159 (9)	3.2 (4)
O12	0.2750 (8)	0.6433 (6)	0.2087 (8)	5.0 (4)
C21	0.1763 (9)	0.1414 (8)	0.4839 (8)	2.8 (4)
O21	0.1944 (8)	0.0727 (7)	0.5531 (7)	4.8 (4)
C22	0.0025 (9)	0.3264 (8)	0.4740 (9)	3.1 (4)
O22	-0.0833 (7)	0.3701 (7)	0.5395 (7)	4.6 (4)
C31	0.2951 (9)	-0.0684 (8)	0.1184 (9)	2.9 (4)
O31	0.3583 (8)	-0.1497 (7)	0.0620 (8)	5.1 (4)
C32	0.1476 (9)	-0.0412 (8)	0.3322 (9)	2.9 (4)
O32	0.1191 (9)	-0.1046 (8)	0.4065 (8)	5.3 (5)
C41	-0.0956 (9)	0.3330 (9)	0.1053 (9)	3.3 (4)
O41	-0.1610 (8)	0.3782 (8)	0.0506 (8)	5.5 (4)
C42	-0.1350 (9)	0.2518 (10)	0.3238 (9)	3.3 (5)
O42	-0.2232 (7)	0.2495 (8)	0.3973 (7)	4.7 (4)
C51	0.3454 (9)	0.1364 (8)	-0.0452 (10)	3.4 (5)
O51	0.4014 (9)	0.0619 (7)	-0.1121 (7)	5.0 (4)
C52	0.1553 (9)	0.3247 (9)	-0.0500 (8)	3.2 (5)
O52	0.1056 (8)	0.3576 (9)	-0.1171 (7)	5.1 (5)
C53	0.3721 (9)	0.3615 (8)	-0.0130 (9)	3.4 (4)
O53	0.4363 (8)	0.4112 (7)	-0.0754 (8)	4.9 (4)
C 7	0.5616 (14)	0.1347 (14)	0.5900 (13)	6.3 (8)
CL 1	0.5218 (4)	0.2530 (4)	0.6792 (4)	6.50(20)
CL 2	0.4982 (4)	0.1560 (3)	0.4697 (4)	6.43(20)

2.14 $Ru_4(\mu_2\text{-}CO)_3(CO)_6(\mu_4\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}Me_2NCNMeCH_2CNMe_2)$ (37)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.55611(9)	0.10821(5)	0.90367(11)	2.74(4)
RU 2	0.42742(10)	0.15294(5)	1.06858(12)	3.06(4)
RU 3	0.16313(10)	0.13751(6)	1.00000	3.31(4)
RU 4	0.29290(10)	0.09009(5)	0.83058(11)	3.09(4)
S 1	0.3452 (3)	0.19824(15)	0.9142 (3)	3.39(12)
S 2	0.3390 (3)	0.04625(15)	0.9885 (3)	3.06(11)
C 1	0.7000 (14)	0.1594 (8)	0.8215 (12)	4.2 (6)
N 1	0.7320 (14)	0.2259 (8)	0.8221 (13)	6.4 (8)
C 2	0.6535 (16)	0.2756 (9)	0.8701 (24)	8.6 (16)
C 3	0.853 (3)	0.2544 (15)	0.7721 (16)	8.5 (12)
N 2	0.7823 (16)	0.1101 (9)	0.7669 (11)	5.6 (7)
C 4	0.824 (3)	0.1178 (16)	0.6631 (22)	10.1 (17)
C 5	0.7793 (13)	0.0398 (8)	0.7973 (11)	4.1 (6)
C 6	0.6933 (14)	0.0309 (6)	0.8803 (10)	3.5 (5)
N 3	0.7117 (12)	-0.0299 (5)	0.9276 (9)	3.9 (5)
C 7	0.8229 (24)	-0.0798 (13)	0.9131 (20)	7.9 (11)
C 8	0.6281 (23)	-0.0461 (9)	1.0089 (18)	7.0 (10)
C 9	0.4757 (14)	0.0747 (7)	0.7695 (12)	3.8 (6)
O 9	0.5213 (10)	0.0555 (5)	0.6970 (7)	3.8 (4)
C10	0.6568 (14)	0.1348 (7)	1.0194 (13)	4.0 (7)
O10	0.7533 (12)	0.1482 (7)	1.0604 (10)	5.7 (5)
C11	0.2236 (14)	0.1666 (6)	1.1297 (9)	2.9 (5)
O11	0.1804 (13)	0.1799 (7)	1.2032 (10)	5.6 (5)
C12	0.4825 (15)	0.1104 (6)	1.1865 (12)	3.6 (6)
O12	0.5108 (16)	0.0911 (6)	1.2584 (9)	6.1 (6)
C13	0.4819 (16)	0.2422 (9)	1.1152 (14)	5.0 (7)
O13	0.5200 (15)	0.2976 (6)	1.1380 (11)	6.7 (7)
C14	0.0305 (15)	0.0719 (9)	1.0394 (14)	5.1 (7)
O14	-0.0450 (13)	0.0282 (6)	1.0651 (15)	7.7 (8)
C15	0.0356 (15)	0.2129 (10)	0.9899 (13)	5.0 (7)
O15	-0.0337 (11)	0.2602 (7)	0.9898 (13)	6.4 (6)
C16	0.2142 (14)	0.0038 (10)	0.7972 (12)	4.5 (7)
O16	0.1631 (16)	-0.0468 (7)	0.7759 (13)	8.1 (8)
C17	0.2141 (18)	0.1324 (11)	0.7258 (11)	5.2 (7)
O17	0.1680 (15)	0.1606 (8)	0.6585 (11)	7.0 (7)

2.15 $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_2\text{-S})$ (38) und $(\mu_2\text{-H})_2Ru_4(CO)_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})_2$ (40)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.46279(8)	0.15139(3)	0.103273(20)	2.849(19)
RU 2	0.69928(7)	0.15183(3)	0.214904(20)	2.701(18)
S 1	0.7781 (3)	1/4	0.12642 (9)	2.96 (8)
S 2	0.3803 (3)	1/4	0.19053 (9)	2.81 (7)
C 1	0.5784 (10)	0.0426 (4)	0.1546 (3)	3.7 (3)
O 1	0.5883 (9)	-0.0388 (3)	0.15407 (25)	5.5 (3)
C 2	0.5365 (12)	0.1149 (5)	0.0282 (3)	4.2 (3)
O 2	0.5871 (12)	0.0967 (5)	-0.0190 (3)	7.3 (3)
C 3	0.2025 (11)	0.0974 (5)	0.0833 (3)	4.4 (3)
O 3	0.0454 (9)	0.0615 (5)	0.0705 (3)	7.0 (3)
C 4	0.9532 (10)	0.0884 (4)	0.2291 (3)	3.7 (3)
O 4	1.1041 (8)	0.0485 (4)	0.2365 (3)	5.7 (3)
C 5	0.6084 (10)	0.0938 (4)	0.2836 (3)	3.45 (24)
O 5	0.5463 (9)	0.0622 (4)	0.32478 (24)	5.19 (23)
RU 3	0.34400(7)	0.34598(3)	0.571985(21)	2.700(17)
RU 4	0.31829(10)	1/4	0.45632 (3)	2.582(24)
S 3	0.0717 (3)	1/4	0.52772 (9)	2.79 (7)
C 6	0.1817 (11)	0.1515 (5)	0.4053 (3)	3.8 (3)
O 6	0.0979 (9)	0.0942 (4)	0.3775 (3)	5.9 (3)
C 7	0.5690 (13)	1/4	0.4163 (4)	2.9 (3)
O 7	0.7162 (9)	1/4	0.3961 (3)	3.9 (3)
C 8	0.2632 (9)	0.4724 (4)	0.5468 (3)	3.39 (23)
O 8	0.2185 (9)	0.5460 (3)	0.5324 (3)	5.4 (3)
C 9	0.2588 (10)	0.3576 (4)	0.6506 (3)	3.6 (3)
O 9	0.2131 (9)	0.3662 (4)	0.69851 (22)	5.5 (3)
C10	0.6249 (11)	0.3689 (5)	0.6050 (3)	4.0 (3)
O10	0.7913 (8)	0.3791 (5)	0.6267 (3)	6.6 (3)
H RU	0.443	0.344	0.496	3.1 (14)
N AM	0.034 (3)	3/4	0.1228 (9)	4.1 (7)
C1AM	-0.003 (6)	3/4	0.0561 (19)	9.7 (10)
C2AM	0.289 (8)	3/4	0.220 (3)	14.2 (13)
C3AM	0.228 (20)	3/4	0.191 (5)	42.4 (37)
C4AM	0.171 (17)	3/4	0.138 (5)	22.0 (40)
C5AM	-0.060 (9)	3/4	0.158 (3)	13.0 (15)

2.16 $[N(PPh_3)_2][Ru_5(CO)_{12}(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}S)]$ (42)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.11414(3)	0.184771(22)	0.194163(15)	3.171(14)
RU 2	0.09188(3)	0.288991(23)	0.297706(16)	3.336(13)
RU 3	0.03875(3)	0.447836(22)	0.227380(16)	3.134(14)
RU 4	0.05729(3)	0.343815(22)	0.122117(15)	3.030(13)
RU 5	-0.08113(3)	0.302855(23)	0.222736(16)	3.124(14)
S	0.18104(8)	0.32826 (7)	0.19897 (5)	3.20 (4)
C 1	0.2511 (4)	0.1253 (3)	0.17672 (21)	3.86 (20)
O 1	0.3361 (3)	0.08794 (23)	0.16743 (17)	5.42 (17)
C 2	0.0615 (4)	0.0853 (3)	0.16507 (23)	4.56 (22)
O 2	0.0326 (3)	0.02294 (24)	0.14712 (20)	6.91 (21)
C 3	0.0950 (4)	0.1492 (3)	0.28275 (20)	3.89 (20)
O 3	0.0876 (3)	0.08427 (22)	0.31346 (15)	5.61 (19)
C 4	0.2226 (4)	0.2814 (4)	0.33179 (23)	4.89 (23)
O 4	0.3042 (3)	0.2750 (3)	0.34963 (21)	7.71 (23)
C 5	0.0167 (4)	0.2680 (3)	0.37121 (22)	4.63 (22)
O 5	-0.0284 (4)	0.2548 (3)	0.41732 (18)	7.47 (22)
C 6	0.0290 (4)	0.4416 (3)	0.31543 (21)	4.29 (20)
O 6	0.0069 (3)	0.47863 (24)	0.36108 (15)	5.94 (19)
C 7	0.1297 (4)	0.5361 (3)	0.21988 (22)	4.26 (20)
O 7	0.1846 (3)	0.5907 (3)	0.21784 (21)	7.02 (21)
C 8	-0.0844 (4)	0.5305 (3)	0.21931 (22)	4.12 (20)
O 8	-0.1591 (3)	0.5821 (3)	0.21463 (21)	6.76 (20)
C 9	-0.0305 (4)	0.4455 (3)	0.09130 (22)	4.19 (21)
O 9	-0.0839 (3)	0.50424 (23)	0.06937 (18)	6.06 (18)
C10	-0.0112 (4)	0.2512 (3)	0.09350 (24)	4.53 (23)
O10	-0.0559 (3)	0.20481 (22)	0.06869 (17)	5.18 (16)
C11	0.1617 (4)	0.3515 (3)	0.05793 (21)	4.05 (19)
O11	0.2241 (3)	0.3552 (3)	0.01836 (18)	6.41 (19)
C12	-0.1532 (4)	0.3474 (4)	0.29490 (23)	4.87 (24)
O12	-0.2055 (3)	0.3757 (3)	0.33653 (18)	7.41 (24)
C13	-0.1291 (4)	0.1883 (3)	0.2290 (3)	5.7 (3)
O13	-0.1650 (4)	0.1222 (3)	0.2341 (3)	10.0 (3)
C14	-0.1842 (3)	0.3633 (3)	0.17296 (22)	4.28 (21)
O14	-0.2522 (3)	0.3993 (3)	0.14673 (20)	7.15 (22)
N 1	0.4072 (3)	0.84580 (23)	0.07224 (16)	3.58 (15)
P 1	0.45366(8)	0.78575 (7)	0.12737 (5)	3.02 (4)
P 2	0.32564(8)	0.84033 (7)	0.02324 (5)	2.96 (4)
C15	0.5730 (3)	0.8276 (3)	0.14359 (18)	3.07 (16)
C16	0.5804 (4)	0.9190 (3)	0.13082 (21)	3.91 (19)
C17	0.6656 (4)	0.9558 (3)	0.14809 (22)	4.58 (22)
C18	0.7448 (4)	0.9014 (4)	0.17639 (22)	4.91 (24)
C19	0.7393 (4)	0.8112 (4)	0.18911 (24)	4.92 (23)
C20	0.6525 (4)	0.7735 (3)	0.17354 (21)	4.06 (20)
C21	0.3676 (3)	0.8029 (3)	0.19587 (19)	3.28 (17)
C22	0.2936 (4)	0.8811 (3)	0.19923 (22)	4.00 (21)
C23	0.2365 (4)	0.9027 (3)	0.25382 (25)	4.86 (23)
C24	0.2502 (4)	0.8471 (4)	0.30407 (23)	5.36 (25)
C25	0.3225 (4)	0.7677 (4)	0.30094 (22)	5.13 (25)
C26	0.3818 (4)	0.7456 (3)	0.24705 (22)	4.59 (22)
C27	0.4821 (3)	0.6655 (3)	0.11397 (18)	3.25 (16)
C28	0.4049 (3)	0.6099 (3)	0.12935 (21)	3.92 (21)
C29	0.4244 (4)	0.5193 (3)	0.1137 (3)	4.91 (25)
C30	0.5195 (5)	0.4844 (3)	0.0828 (3)	5.5 (3)
C31	0.5949 (4)	0.5388 (3)	0.06740 (24)	5.02 (23)
C32	0.5775 (3)	0.6300 (3)	0.08310 (21)	3.84 (18)
C33	0.2233 (3)	0.7718 (3)	0.04471 (18)	3.20 (16)
C34	0.2282 (4)	0.6841 (3)	0.02423 (22)	4.25 (21)

2.16 (Fortsetzung)

C35	0.1483 (4)	0.6327 (3)	0.04476 (25)	5.2 (3)
C36	0.0677 (4)	0.6684 (4)	0.0854 (3)	5.6 (3)
C37	0.0634 (4)	0.7551 (4)	0.10624 (23)	4.91 (23)
C38	0.1413 (4)	0.8066 (3)	0.08656 (21)	4.03 (20)
C39	0.3941 (3)	0.7986 (3)	-0.04712 (19)	3.13 (18)
C40	0.5031 (3)	0.7752 (3)	-0.05039 (21)	4.10 (20)
C41	0.5584 (4)	0.7450 (3)	-0.10475 (24)	4.73 (22)
C42	0.5044 (4)	0.7410 (3)	-0.15519 (22)	4.59 (22)
C43	0.3956 (4)	0.7643 (3)	-0.15236 (22)	4.62 (22)
C44	0.3402 (4)	0.7926 (3)	-0.09878 (21)	4.10 (20)
C45	0.2607 (3)	0.9542 (3)	0.00844 (18)	3.05 (17)
C46	0.1665 (3)	0.9681 (3)	-0.02022 (20)	3.52 (18)
C47	0.1185 (3)	1.0569 (3)	-0.03273 (22)	4.13 (20)
C48	0.1636 (4)	1.1300 (3)	-0.01720 (22)	4.25 (20)
C49	0.2567 (4)	1.1156 (3)	0.01092 (23)	4.42 (21)
C50	0.3067 (3)	1.0283 (3)	0.02362 (21)	3.73 (18)
N 2	0.6367 (3)	0.7596 (3)	0.38725 (18)	4.45 (18)
P 3	0.59610(9)	0.67683 (8)	0.42322 (5)	3.57 (5)
P 4	0.69650(9)	0.84483 (8)	0.38695 (5)	3.54 (5)
C51	0.6948 (4)	0.6046 (3)	0.46288 (20)	3.88 (20)
C52	0.7480 (5)	0.6407 (4)	0.5062 (3)	6.2 (3)
C53	0.8263 (5)	0.5864 (4)	0.5349 (3)	6.8 (3)
C54	0.8528 (5)	0.4976 (4)	0.5219 (3)	6.1 (3)
C55	0.8009 (5)	0.4593 (4)	0.4801 (3)	7.2 (3)
C56	0.7227 (5)	0.5140 (3)	0.4503 (3)	5.8 (3)
C57	0.4867 (4)	0.7130 (3)	0.47725 (21)	4.04 (19)
C58	0.4102 (4)	0.7850 (4)	0.4610 (3)	5.39 (25)
C59	0.3240 (4)	0.8122 (4)	0.5008 (3)	6.5 (3)
C60	0.3134 (5)	0.7683 (4)	0.5564 (3)	6.8 (3)
C61	0.3877 (5)	0.6981 (4)	0.5732 (3)	6.6 (3)
C62	0.4750 (4)	0.6697 (4)	0.5333 (3)	5.38 (24)
C63	0.5504 (4)	0.6061 (3)	0.36914 (21)	4.07 (19)
C64	0.4623 (4)	0.5631 (4)	0.3833 (3)	5.6 (3)
C65	0.4333 (5)	0.5056 (4)	0.3410 (3)	7.2 (3)
C66	0.4919 (6)	0.4922 (4)	0.2866 (3)	7.4 (4)
C67	0.5803 (5)	0.5333 (4)	0.2727 (3)	6.3 (3)
C68	0.6098 (4)	0.5918 (4)	0.31393 (23)	5.10 (24)
C69	0.6201 (3)	0.9394 (3)	0.34933 (19)	3.64 (18)
C70	0.6381 (4)	1.0285 (3)	0.35600 (24)	4.94 (23)
C71	0.5799 (5)	1.0989 (4)	0.3255 (3)	6.1 (3)
C72	0.5049 (5)	1.0807 (4)	0.28800 (25)	5.7 (3)
C73	0.4881 (4)	0.9927 (4)	0.28094 (22)	5.12 (25)
C74	0.5452 (4)	0.9217 (3)	0.31141 (21)	4.31 (21)
C75	0.7158 (4)	0.8840 (3)	0.46084 (20)	4.05 (20)
C76	0.6278 (4)	0.9113 (4)	0.50011 (23)	5.29 (24)
C77	0.6400 (5)	0.9395 (4)	0.55760 (25)	6.6 (3)
C78	0.7375 (6)	0.9401 (4)	0.5762 (3)	7.0 (3)
C79	0.8257 (5)	0.9130 (4)	0.5389 (3)	7.1 (3)
C80	0.8155 (5)	0.8843 (4)	0.48040 (25)	5.8 (3)
C81	0.8238 (3)	0.8202 (3)	0.34573 (20)	3.78 (19)
C82	0.8739 (4)	0.7312 (3)	0.34594 (24)	4.86 (24)
C83	0.9727 (4)	0.7096 (4)	0.3140 (3)	5.7 (3)
C84	1.0186 (4)	0.7758 (4)	0.2815 (3)	5.8 (3)
C85	0.9680 (4)	0.8646 (4)	0.2815 (3)	6.0 (3)
C86	0.8707 (4)	0.8873 (3)	0.31352 (24)	4.84 (24)

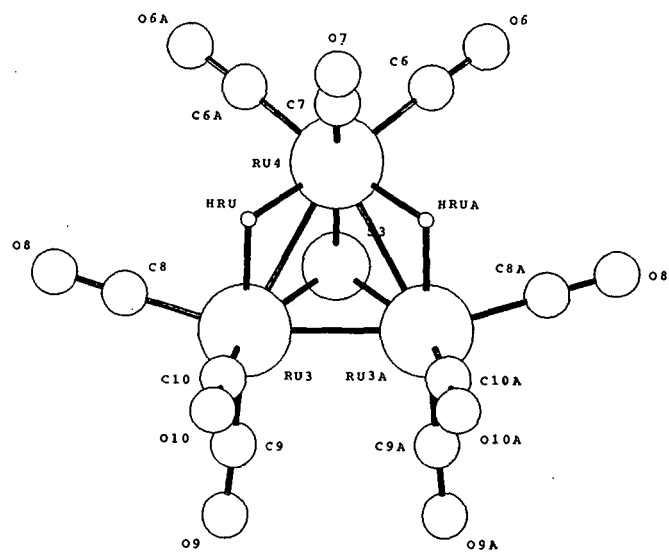
2.17 $[HC(NMe_2)_2][(\mu_3\text{-}H)Ru_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S)_3]$ (45)

	x	y	z	Biso
RU 1	0.09444(4)	0.398897(23)	0.297039(23)	2.945(16)
RU 2	0.11843(3)	0.228921(21)	0.297227(21)	2.548(15)
RU 3	0.06296(4)	0.065853(25)	0.323223(24)	3.142(18)
RU 4	-0.05371(3)	0.133394(22)	0.198739(22)	2.531(16)
RU 5	-0.22496(4)	0.228091(23)	0.128500(22)	2.868(17)
RU 6	-0.03979(3)	0.319227(22)	0.187994(21)	2.456(15)
S 1	0.16554(10)	0.32290 (7)	0.20296 (7)	3.01 (5)
S 2	0.14876(10)	0.11397 (7)	0.22057 (7)	2.96 (5)
S 3	-0.03686(12)	0.21841 (8)	0.09389 (7)	3.04 (5)
C11	-0.0043 (6)	0.4252 (4)	0.3746 (4)	5.0 (3)
O11	-0.0610 (6)	0.4410 (4)	0.4194 (3)	8.6 (3)
C12	0.0787 (5)	0.5046 (4)	0.2530 (4)	4.3 (3)
O12	0.0670 (5)	0.5676 (3)	0.2260 (3)	6.02 (25)
C13	0.2364 (5)	0.4201 (3)	0.3522 (3)	4.12 (25)
O13	0.3213 (4)	0.4308 (3)	0.3837 (3)	6.2 (3)
C21	0.0427 (6)	0.2448 (4)	0.3865 (3)	4.3 (3)
O21	-0.0001 (6)	0.2532 (3)	0.4394 (3)	6.5 (3)
C22	0.2620 (5)	0.2249 (3)	0.3489 (4)	4.4 (3)
O22	0.3500 (5)	0.2228 (3)	0.3794 (4)	7.9 (3)
C31	-0.0362 (6)	0.0693 (4)	0.4040 (4)	4.6 (3)
O31	-0.0941 (5)	0.0716 (3)	0.4529 (3)	7.0 (3)
C32	0.1965 (5)	0.0391 (4)	0.3835 (3)	4.5 (3)
O32	0.2778 (5)	0.0188 (4)	0.4178 (3)	6.9 (3)
C33	0.0316 (6)	-0.0454 (4)	0.2961 (4)	5.4 (3)
O33	0.0163 (6)	-0.1116 (3)	0.2804 (4)	9.1 (4)
C41	-0.1714 (5)	0.1032 (3)	0.2614 (3)	4.07 (25)
O41	-0.2480 (4)	0.0830 (3)	0.2943 (3)	6.48 (25)
C42	-0.0820 (5)	0.0398 (3)	0.1414 (3)	4.19 (25)
O42	-0.0980 (5)	-0.0158 (3)	0.1061 (3)	6.7 (3)
C51	-0.3421 (5)	0.2256 (3)	0.1982 (3)	3.48 (22)
O51	-0.4120 (4)	0.2220 (3)	0.2392 (3)	5.37 (22)
C52	-0.2912 (5)	0.1449 (4)	0.0663 (3)	4.1 (3)
O52	-0.3309 (5)	0.0971 (3)	0.0283 (3)	6.8 (3)
C53	-0.2917 (5)	0.3165 (4)	0.0724 (4)	4.3 (3)
O53	-0.3342 (5)	0.3692 (3)	0.0404 (3)	7.3 (3)
C61	-0.1606 (5)	0.3586 (3)	0.2452 (3)	3.85 (24)
O61	-0.2323 (4)	0.3851 (3)	0.2782 (3)	6.02 (23)
C62	-0.0555 (5)	0.4083 (3)	0.1237 (3)	4.00 (25)
O62	-0.0655 (5)	0.4613 (3)	0.0837 (3)	6.4 (3)
C 1	0.7404 (5)	0.2329 (4)	0.5222 (3)	3.92 (24)
N 1	0.7900 (4)	0.3000 (3)	0.5501 (3)	4.51 (22)
C 2	0.8871 (7)	0.2920 (7)	0.6040 (5)	7.7 (5)
C 3	0.7506 (8)	0.3832 (5)	0.5385 (4)	6.7 (4)
N 2	0.6633 (4)	0.2243 (3)	0.4669 (3)	3.70 (18)
C 4	0.6194 (7)	0.2879 (5)	0.4176 (4)	5.7 (3)
C 5	0.6124 (7)	0.1424 (4)	0.4547 (4)	6.0 (4)

3 Wichtige Bindungsabstände [Å] und -Winkel [°] von $(\mu_2\text{-H})_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})$ (38)

Ru(3)-Ru(3)a	2.7344(9)	Ru(4)-C(6)a	1.944(7)
Ru(3)-Ru(4)	2.8775(7)	Ru(4)-C(7)	1.943(8)
Ru(3)-S(3)	2.3543(16)	Ru(4)-H(RU)	1.7402(4)
Ru(3)-C(8)	1.938(6)	Ru(4)-H(RU)a	1.7402(4)
Ru(3)-C(9)	1.886(7)	S(3)-Ru(3)a	2.3543(16)
Ru(3)-C(10)	1.912(7)	C(6)-O(6)	1.122(8)
Ru(3)-H(RU)	1.8679(5)	C(7)-O(7)	1.101(10)
Ru(4)-Ru(3)a	2.8775(7)	C(8)-O(8)	1.124(8)
Ru(4)-S(3)	2.3743(20)	C(9)-O(9)	1.136(8)
Ru(4)-C(6)	1.944(7)	C(10)-O(10)	1.139(9)

Ru(3)a-Ru(3)-Ru(4)	61.632(15)	Ru(3)a-Ru(4)-S(3)	52.20(4)
Ru(3)a-Ru(3)-S(3)	54.50(3)	Ru(3)-S(3)-Ru(3)a	71.00(6)
Ru(4)-Ru(3)-S(3)	52.83(5)	Ru(3)-S(3)-Ru(4)	74.97(5)
Ru(3)-Ru(4)-Ru(3)a	56.735(18)	Ru(3)a-S(3)-Ru(4)	74.97(5)
Ru(3)-Ru(4)-S(3)	52.20(4)		



FOTODRUCK J.MAINZ GmbH
Süsterfeldstr. 83 D - 5100 Aachen
Telefon: (0241) 873434, Telefax: (0241) 875577